



Universidad Carlos III de Madrid
Escuela Politécnica Superior

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN
DE PARTÍCULAS NANOESTRUCTURADAS
DEL SISTEMA $Gd_{2-x}Eu_xO_3$
CON UN PORCENTAJE ATÓMICO DE 1% EN EUROPIO
Y DEL SISTEMA Gd_2O_3**

Proyecto Fin de Carrera
Ciencia e Ingeniería de los Materiales

Autora: Ana Isabel Bárcena Millán

Tutora: Inmaculada Mena Pardos

Directora: María Eugenia Rabanal Jiménez

Leganés, Abril de 2010





AGRADECIMIENTOS

Quiero dar las gracias a todas las personas que me han ayudado a llevar a cabo este proyecto en la Universidad, especialmente a Inma y Maru.

Gracias también a María por su ayuda y su toque especial y a Pedro por su apoyo incondicional y por estar aquí en este preciso momento de mi vida.

Y, especialmente, agradezco a mi madre su ayuda durante todos estos años.





ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN	13
1.1	Nanotecnología.....	13
1.2	Nanopartículas.....	14
1.2.1	Características principales	16
1.2.2	Métodos de síntesis.....	16
1.3	Spray pyrolysis	20
1.3.1	Métodos de generación de las partículas por spray pyrolysis	20
1.3.2	Método del reactor tubular (SP)	22
1.3.3	Etapas del proceso de spray pyrolysis.....	24
1.3.4	Factores que afectan a la nanosíntesis por spray pyrolysis	30
1.3.5	Ventajas y desventajas del método de spray pyrolysis	34
1.4	Sistema.....	36
1.4.1	Tierras raras: el gadolinio y el europio	36
1.4.2	Introducción al óxido de gadolinio y utilización de dopantes como el europio....	37
1.4.3	Estructura cristalina.....	38
1.5	Colector de nanopartículas.....	40
1.5.1	Introducción	40
1.5.2	Precipitador electrostático	41
2	OBJETIVOS	50
3	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	51
3.1	Adquisición de partículas nanoestructuradas	51
3.2	Tratamientos térmicos.....	53
3.3	Procesos de caracterización.....	54



3.3.1	Caracterización de la disolución precursora	54
3.3.2	Caracterización térmica de los precursores	58
3.3.3	Caracterización de las partículas	59
3.3.4	Preparación de las muestras	65
4	CONCLUSIONES Y RESULTADOS	68
4.1	Materiales de partida.	68
4.2	Disolución precursora	72
4.3	Partículas “as-prepared” y partículas tratadas térmicamente	73
4.3.1	Caracterización estructural de las fases presentes	73
4.3.2	Caracterización gravimétrica de las partículas “as-prepared”	80
4.3.3	Tamaño de dominio cristalino	82
4.3.4	Caracterización morfológica y semicuantitativa	83
4.3.5	Caracterización estadística.	93
5	ANEXO: CÁLCULO TEÓRICO DEL POTENCIAL DEL PRECIPITADOR ELECTROSTÁTICO	96
6	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100
7	ÍNDICE DE FIGURAS	104
8	INDICE DE TABLAS	108







RESUMEN

En este Proyecto de Fin de Carrera se presenta el estudio de la síntesis de las partículas nanoestructuradas del sistema $Gd_{2-x}Eu_xO_3$ dopadas con europio en proporción atómica del 1% y del sistema Gd_2O_3 , mediante el método de Spray Pirólisis (SP).

Mediante la utilización del SP se han obtenido partículas nanoestructuradas de $Gd_{2-x}Eu_xO_3$ y Gd_2O_3 "as- prepared". A éstas se les ha aplicado un tratamiento térmico posterior, a temperaturas superiores (800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C y 1200°C) durante 12 horas, para aumentar su cristalinidad y optimizar las condiciones de síntesis y procesado para la mejora de las propiedades funcionales.

Se han utilizado diferentes técnicas de caracterización para la determinación de las propiedades tanto de la disolución precursora como de las partículas nanoestructuradas obtenidas. Las técnicas utilizadas han sido DRX, SEM y TGA- DTA.

Los resultados obtenidos indican que las partículas nanoestructuradas "as-prepared" presentan dos fases cristalinas cúbicas de simetría: Ia-3 (BCC) y Fm-3m (FCC). Por otro lado, las muestras a las que se les ha realizado posteriormente un tratamiento térmico presentan una sola fase cristalina cúbica con simetría Ia-3 (BCC), lo que significa que se forma una fase metaestable que desaparece con los tratamientos térmicos.

Las partículas nanoestructuradas presentan una morfología esférica, y parcialmente rugosa independientemente de la temperatura del tratamiento térmico. Asimismo se ha determinado el tamaño de las partículas secundarias de manera estadística y se ha realizado un estudio teórico del potencial que se debería aplicar a un precipitador electrostático en futuros estudios.





ABSTRACT

In this work the study of nanostructured particles synthesis of the system $Gd_{2-x}Eu_xO_3$ with 1% atomic in europium and of the system Gd_2O_3 by the method Spray pyrolysis (SP) is presented.

The SP method was carried out to synthesize the "as- prepared" particles of $Gd_{2-x}Eu_xO_3$ and Gd_2O_3 . In the follow in processes, these particles have been conducted to heating cycles at higher temperatures (800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C y 1200°C) for 12 hours, with the aim of increasing their crystallinity and to optimize functional properties.

Different techniques have been used to characterize them. These techniques are: DRX and SEM; TG-DTA.

In one hand, it is observed that the "as-prepared" particles present two crystalline cubic phases: $Ia-3$ (BCC) y $Fm-3m$ (FCC), both with cubic symmetry. In the other hand, the thermally treated particles only present one crystalline cubic phase: $Ia-3$ (FCC) which means that forms a metastable phase which disappears with heat treatment.

Nanostructured particles present spherical and rough morphology regardless of temperature or heat treatment. It also estimated the size of secondary particles in a statistical way and has made a theoretical study of the potential should be applied to an electrostatic precipitator in future studies



1 INTRODUCCIÓN

1.1 NANOTECNOLOGÍA

La nanotecnología estudia las diferentes estructuras de la materia con dimensiones del orden de una millonésima parte de metro. Actualmente, y entendida como un conjunto de nuevas tecnologías, la nanotecnología es importante por dos de sus tendencias principales: la nanoestructuración de materiales y la creación de nanosistemas. Por un lado, la nanoestructuración es el producto de investigaciones en los procesos industriales que han conducido al desarrollo de nuevos materiales cuyas propiedades y características básicas pueden- ser prediseñadas antes de su obtención. Por otro lado, el desarrollo de nanosistemas persigue la generación de nanomáquinas [1].

Aunque la palabra nanotecnología es relativamente nueva, la existencia de estructuras y dispositivos funcionales de dimensiones nanométricas no lo es. Se sabe que en el siglo IV (a. C.) los vidrieros romanos fabricaban cristales que contenían metales nanométricos. También, la gran variedad de colores de las vidrieras medievales se deben a la presencia de nanopartículas metálicas en el vidrio [1].

Ya en los años 50 y 60 se trabaja de forma experimental sobre pequeñas partículas metálicas. En aquellos tiempos no se llamaba nanotecnología ni se había estudiado exhaustivamente sobre el tema, pero ya existían algunos visionarios sobre esta cuestión como Richard Feynman (1918-1988) o Ralph Landauer. No fue hasta los años 80, con la aparición de los métodos apropiados para la fabricación de nanoestructuras, cuando tuvo lugar un incremento notable de la actividad de investigación en este ámbito [1]. Richard W. Siegel (1939-) es uno de los pioneros mundiales en la investigación, síntesis y aplicación de los materiales nanoestructurados. En el año 1985, comenzó su experimentación en el campo de la nanoestructuración, dentro de las instalaciones del Laboratorio Nacional de Argonne

(Estados Unidos). Debido al éxito que obtuvo en su trabajo, decidió explotar comercialmente sus descubrimientos, con la creación de una empresa que llamó Nanophase Technologies Corporation, la cual es actualmente líder mundial en el campo de la industrialización y comercialización de los materiales nanoestructurados [2].

En 1996 varias agencias gubernamentales, bajo la dirección de la National Science Foundation, organizó un estudio para evaluar el estado actual de las tendencias sobre nanotecnología. Las conclusiones provocaron el compromiso por parte de diferentes gobiernos de proveer con una mayor financiación al estudio de la nanotecnología. En el trazado inferior de la Figura 1 se muestra, como ejemplo, el crecimiento de la financiación por parte del gobierno de Estados Unidos en este campo. En el trazado superior se muestra el gasto de otros gobiernos. Un gran reto de las nanociencias es el de desarrollar métodos muy económicos de fabricación a gran escala [1].

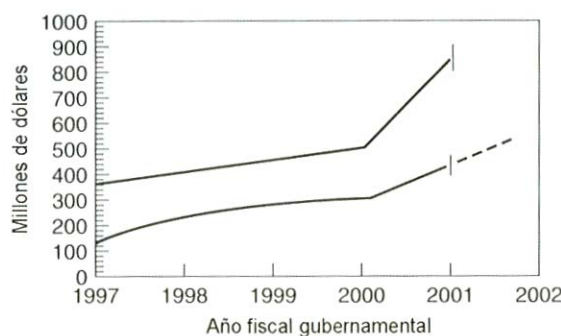


Figura 1. Financiación anual de las investigaciones sobre nanotecnología del Gobierno de Estados Unidos

1.2 NANOPARTÍCULAS

Las nanopartículas se definen como partículas con un tamaño comprendido entre 1 y 100 nm. Por otra parte, las partículas nanoestructuradas se definen como partículas ultrafinas que están formadas por nanopartículas [1].

El principal interés de las nanopartículas radica en su distinto comportamiento físico y químico al compararlo con materiales con un tamaño micrométrico. La base de esta consideración es que cada propiedad de un material dado tiene una longitud característica o crítica asociada a ella. Los materiales utilizados para formar estas estructuras generalmente presentan macropropiedades que se pueden modificar cuando sus tamaños se reducen. Las propiedades tanto mecánicas, ferromagnéticas como ferroeléctricas cambian su comportamiento. La diferencia estriba en que en el interior del material común, sus moléculas están organizadas en granos o poblaciones típicas de miles de millones de átomos, cuya dimensión granular oscila entre micrómetros y milímetros de diámetro. En el material nanoestructurado, los granos moleculares tienen un tamaño máximo de cien nanómetros de diámetro y tienen poblaciones granulares menores a decenas de miles de átomos. Es decir, los granos nanoestructurados son entre cien y mil veces más pequeños que los de un material convencional y, además, dentro del mismo volumen poseen el 0,001 % de átomos. Una partícula de tamaño nanométrico posee un área específica superficial mayor para la colisión molecular y, por tanto, incrementa su velocidad de reacción. Esto significa un ahorro importante de materia dentro de cada material nanoestructurado y, como consecuencia, una disminución en peso que puede llegar a ser mil veces menor de lo normal [2].

Se obtienen formas variadas de partículas dependiendo del método de síntesis realizado, entre las que destacan: partículas esféricas, nanotubos o láminas paralelas [3].

Los campos de aplicación de las nanopartículas son muy variados e innovadores. Por ejemplo, en campos como la física, química, biología, ingeniería, ciencia de los materiales, biotecnología [2], medicina [4], industria, electrónica [5], etc.

1.2.1 Características principales

El tamaño, composición y estructura final de las nanopartículas determinarán las ventajas principales que presentan frente a las partículas de un tamaño microscópico.

Entre estas ventajas cabe destacar las siguientes [2]:

- Poseen un tamaño ultrafino y una elevada área superficial, lo cual permite procesos de densificación y sinterización de estos materiales nanoestructurados a temperaturas substancialmente menores que las requeridas en materiales convencionales.
- Poseen una elevada fracción volumétrica de átomos en los bordes de grano, lo que permite que estos materiales nanoestructurados puedan deformarse fácilmente a bajas temperaturas mediante el deslizamiento de dichos bordes de grano. Este fenómeno se denomina “Coble creep”. Concretamente en las cerámicas este fenómeno permite que estas llamadas cerámicas nanoestructuradas tengan una mayor dureza y elasticidad que las cerámicas convencionales de grano grueso que son quebradizas o frágiles.
- Poseen mayor dureza y resistencia mecánica.
- Aplicaciones específicas: ópticas, eléctricas, magnéticas y térmicas.
- Permiten la estabilización de fases cristalinas de alta temperatura a una menor temperatura.
- Obtención de fases metaestables no obtenidas con partículas a escala nanométrica usando métodos convencionales.

1.2.2 Métodos de síntesis

En los últimos años, el interés por obtener materiales nanoestructurados con propiedades mejoradas, ha impulsado el desarrollo de diversas técnicas que permiten

la obtención de nanopartículas. Los métodos existentes se pueden agrupar en químicos y físicos. La mayoría de los métodos químicos presentan un bajo rendimiento y no son apropiados para una alta producción. Dentro de los métodos físicos, por ejemplo, la molienda mecánica no permite controlar eficientemente el tamaño de las partículas y se encuentra limitado únicamente a ciertos materiales [2].

Entre todos estos métodos vamos a destacar los siguientes: molienda mecánica, métodos de soluciones, reacciones en estado sólido, método hidrotermal y método de aerosol.

- **Molienda mecánica:** un precursor de grano grueso es sometido a continuas deformaciones mecánicas mediante un proceso de molienda, ya sea estequiométricamente o no, y con o sin transferencia de materia [6]. La molienda mecánica es una tecnología utilizada desde hace muchos años que intenta mejorar el afino y la homogenización de los distintos productos de partida. Los procesos de molienda se basan en la energía mecánica para producir reacciones químicas a temperatura ambiente, las cuales normalmente requieren elevadas temperaturas. Del proceso de molienda mecánica se obtienen unos polvos ultrafinos con distribuciones de tamaño de partícula anchas, que van desde la micra hasta el nanómetro [7].
- **Métodos de soluciones:** existen diferentes métodos de soluciones como por ejemplo los proceso sol-gel o los procesos de precipitación. La principal ventaja de estos métodos es que permiten sinterizar grandes cantidades de nanopartículas a bajo coste, aunque por otra parte tienen la principal desventaja de que dichas partículas suelen estar altamente agregadas por lo que suele someterse a un posterior proceso de molienda. Concretamente se ha destacado el proceso sol-gel debido a que es el método de disoluciones en mayor uso hoy en día. Es un proceso en el que una solución monofásica de varios componentes miscibles, llamado sol, evoluciona a un sistema

monofásico, denominado gel, donde uno de los sólidos tiene sus poros embebidos de un líquido, dando lugar a una transición irreversible [6].

- **Reacciones en estado sólido:** proceso en donde componentes sólidos en proporciones estequiométricas correctas reaccionan a elevadas temperaturas durante periodos largos [6]. Las reacciones en estado sólido presentan numerosas desventajas en comparación con otros métodos como, por ejemplo, el elevado grado de agregación o la dificultad de controlar el tamaño y la morfología de las partículas.
- **Método hidrotermal:** proceso mediante el cual una disolución es introducido en un recipiente cerrado y calentado por encima de su punto de ebullición, lo que hace generar una presión superior a la atmosférica [6]. Su principal ventaja es que consigue sintetizar partículas en la forma física y química deseada. Sus principales desventajas son que requiere una elevada presión, un elevado tiempo de reacción y que es difícil sintetizar compuestos multicomponentes.
- **Métodos de aerosol:** proceso donde una disolución precursora se atomiza formando un aerosol. Hay dos técnicas para obtener las nanopartículas a través de este método:
 - Conversión de gas en partículas: proceso en el que las partículas sólidas son generadas por enfriamiento de un vapor supersaturado utilizando el método de deposición físico (physical vapor deposition - PVD) o el método de “condensación evaporación” y deposición de vapor químico (chemical vapor deposition - CVD). En el método de PVD, la evaporación de un sólido o líquido se emplea como fuente de vapor y, durante la fase de enfriamiento, se produce la nucleación y condensación del vapor saturado para formar las partículas sólidas. En el método CVD, el vapor evaporado a partir del precursor de la solución es térmicamente descompuesto, reacciona con los vapores de otros precursores o con el

gas envolvente. Finalmente las partículas sólidas se forman por nucleación, condensación y coagulación [2]. Las principales ventajas obtenidas son un tamaño de partícula pequeño, distribuciones estrechas de tamaño, partículas densas y compactas, geometría esférica y elevada pureza. Las principales desventajas son las bajas velocidades de producción, la formación de aglomerados en la fase acuosa y la dificultad para sintetizar multicomponentes con composición química homogénea debido a diferencias en las velocidades de reacción química de los reactivos, en las presiones y en las velocidades de nucleación y crecimiento [8].

- Conversión de líquido en partículas: proceso de aerosol que atomiza una solución e incita a las gotas para producir partículas sólidas [9]. Posteriormente, se transporta a un horno en donde se evapora el disolvente y reacciona el soluto dando como resultado una partícula ultrafina. Las principales ventajas de esta técnica son la homogeneidad de las partículas debido a que poseen una composición estequiométrica, una distribución estrecha de tamaños, sencillo control de la morfología, facilidad de síntesis de materiales multicomponentes, geometría esférica, altas velocidades de producción. Sus desventajas son los fenómenos de segregación en materiales multicomponentes y las dificultades que en ocasiones se producen por las diferentes solubilidades en los reactivos precursores. Dentro de esta técnica, podemos señalar dos métodos, el método de spray pyrolysis y el método de spray drying, que se diferencian esencialmente en el tipo de precursor. En el primero se utiliza una disolución y en el segundo se utilizan partículas coloidales o sol [10].

En la Tabla 1 se muestran las principales diferencias que presentan los distintos métodos de síntesis de nanopartículas mencionadas anteriormente. El método de

aerosol, se presenta como el método más adecuado para la obtención de las nanopartículas que son de interés en este proyecto: la no existencia de formación de agregados, un control de tamaño, un precio asequible y mediante un método sencillo y escalable.

Tabla 1. Comparación de los distintos métodos de síntesis de nanopartículas

	Formación agregados	Control de tamaño	Precio	Desventaja principal
Molienda mecánica	Moderada	No	Bajo	Contaminación de partículas
Método de disoluciones	Elevada	No	Bajo	Agregación
Reacciones en estado sólido	Elevada	No	Bajo	Agregación
Método hidrotermal	Inexistente	Sí	Elevado	Elevado tiempo de trabajo
Método de aerosol	Inexistente	Sí	Bajo	Condiciones de trabajo

1.3 SPRAY PYROLYSIS

1.3.1 Métodos de generación de las partículas por spray pyrolysis

Dentro de los métodos de spray pyrolysis podemos distinguir los siguientes [2]:

- Spray pyrolysis en un reactor tubular (SP).
- Spray pyrolysis mediante la utilización de un reactor de vapor de llama (VSFP).
- Combustión de emulsión (ECM).
- Spray pyrolysis de llama (SFP).

Su clasificación se realiza en base a como transfieren la energía térmica al precursor, cómo el precursor es liberado a la posición de reacción, los aspectos económicos y las características del producto final [2].

En el método de spray pyrolysis en un reactor tubular (SP), la solución precursora es atomizada dentro de un reactor de pared caliente (hot-wall reactor) cuyas temperaturas hayan sido bien definidas. Las gotas de aerosol son sometidas a evaporación, concentración del soluto dentro de la gota, secado, termólisis de las partículas precipitadas y, finalmente, sinterización para formar partículas densas. Las partículas obtenidas se forman dentro de cada gota a través del mecanismo de la precipitación [2].

En el método de spray pyrolysis de vapor de llama (VSFP), la energía es aportada por una llama a vapor donde un fuel (hidrógeno, metano, etc.) reacciona con el aire o el oxígeno, generando una reacción. El precursor es atomizado directamente hacia la llama, reaccionando endotérmicamente y enfriándose posteriormente [2].

En el método de la combustión de emulsión (ECM), una solución precursora es colocada en un aceite (fuel) emulsionado, atomizada y sometida a ignición [2].

El método de spray pyrolysis de llama (FSP) consiste en un generador de gotas, un pulverizador de llama, un reactor de cuarzo, un colector de partículas y una bomba de vacío. El nebulizador ultrasónico genera gotas y las gotas generadas son arrastradas hacia una llama de difusión de alta temperatura por un gas portador. El secado, la evaporación, la descomposición, la cristalización y la disolución de la gota se realizan durante la difusión de la llama. Se utilizan propano y oxígeno como fuel y un oxidador para generar la difusión de la llama. La FSP permite ajustar la velocidad de producción, la temperatura de la llama, el tiempo de residencia de las partículas en la llama y el crecimiento de las partículas [2].

1.3.2 Método del reactor tubular (SP)

Este método ha sido comúnmente utilizado para sintetizar una gran variedad de materiales en forma de polvo. Es importante destacar es un método continuo, es decir, que los procesos encadenados descritos posteriormente se producen en una sola etapa.

El proceso consiste básicamente en preparar una disolución precursora estequiométrica, respecto del compuesto que se pretende obtener, disolviendo, generalmente, una sal metálica del producto en un disolvente adecuado. Esta disolución se atomiza para formar un aerosol constituido por finas gotas que es transportado por medio de un gas portador hasta un reactor de media o alta temperatura. Dentro del horno se produce el proceso de evaporación del disolvente y las reacciones de descomposición, difusión y reacción del soluto. Estas reacciones se producen dentro de cada una de las finas gotas individuales de forma que cada gota da lugar a la formación de una partícula ultrafina [6].

El dispositivo experimental que se utiliza para sintetizar las partículas nanoestructuradas, mediante la técnica de spray pyrolysis, consta de:

- Una columna para contener la disolución precursora.



Figura 2. Columna disolución precursora

- Un atomizador ultrasónico que posee tres transductores piezoeléctricos que vibran por debajo del líquido cuando se aplica un campo eléctrico de alta frecuencia. Dicho atomizador es el responsable de convertir la disolución inicial en un aerosol compuesto por finas gotas estequiométricas respecto a la disolución precursora. Las velocidades de producción son muy bajas lo que su utilización a nivel industrial es restringida, pero apta a nivel de laboratorio.



Figura 3. Atomizador

- Un horno tubular con un tubo de cuarzo dentro con la longitud necesaria para que satisfaga el tiempo mínimo de residencia del aerosol.



Figura 4. Reactor tubular

- Un colector de nanopartículas para atrapar las nanopartículas a través de su ionización. Los precipitadores electrostáticos son dispositivos de

filtración altamente eficientes, que impiden mínimamente el flujo de los gases a través del dispositivo [11].

1.3.3 Etapas del proceso de spray pyrolysis

Aunque es un proceso continuo como se citó anteriormente, éste se divide en seis etapas [8, 10]:

- Formación de la disolución precursora:

El proceso de preparación de la disolución precursora consiste en disolver cantidades estequiométricas de los reactivos en un disolvente adecuado, normalmente agua destilada. En aquellos casos en que los reactivos presentan problemas de solubilidad en el agua destilada se utilizan disoluciones no acuosas, generalmente orgánicas, lo que obliga a emplear un atomizador a frecuencias menores.

Se elige una disolución precursora que no presente problemas de solubilidad ni de segregación de las fases, con una determinada estequiometría que debe ser la misma que la del sólido nanoestructurado que se pretende obtener. Los problemas de solubilidad producen un descenso en la producción de polvo del proceso. La segregación de fases provoca que los diferentes componentes de la disolución inicial precipiten en instantes de tiempo distintos

En esta etapa, son importantes las características tanto físicas como químicas (densidad, tensión superficial, pH...) de la disolución, dado que serán determinantes en las características finales de las partículas formadas en cuanto a morfología, tamaño de partícula y propiedades funcionales.

- Atomización o generación de las gotas:

El proceso consiste en producir un aerosol a partir de la disolución precursora de composición estequiométrica respecto a la composición de las partículas finales y

dispensarlo en el gas portador. Para producir dicha atomización existen varias técnicas, en donde cada una proporciona rendimientos y tamaños de partícula diferentes.

Se han diseñado atomizadores y pulverizadores capaces de producir gotas con diámetros que varían entre $1\text{ }\mu\text{m}$ y $500\text{ }\mu\text{m}$, los cuales han sido agrupados en base a la fuente de energía utilizada y se definen a continuación:

- Los atomizadores a presión usan fuerzas hidráulicas para forzar el líquido a alta presión a través de un orificio. Cuando un líquido excede cierta velocidad, éste se rompe en pequeñas gotas, es decir, se atomiza.
- Los atomizadores de golpe o explosión (“blast”) utilizan fuerzas neumáticas para pasar una corriente de gas (aire) a alta velocidad sobre la superficie líquida con una velocidad de corriente relativamente lenta, produciendo gotas que presionan el atomizador. Estos sprays de aire son los más populares, una corriente fina de líquido es atomizada con aire comprimido.
- Los atomizadores rotatorios utilizan una fuerza centrífuga o un dispositivo de rotación mecánico. El disco rotatorio atomiza formándose las gotas fuera del disco, siendo éstas principalmente de un solo tamaño. Este tamaño se determina por la velocidad del flujo del líquido y la velocidad de rotación.
- Los atomizadores ultrasónicos utilizan ondas ultrasónicas. El sistema de spray ultrasónico produce un rocío ultrafino con un tamaño de gotas variable entre $10\text{ }\mu\text{m}$ y $100\text{ }\mu\text{m}$. Dentro de estos atomizadores, se han diseñado dos tipos de dispositivos. En el primero de ellos, el líquido pasa hacia una superficie del atomizador que está vibrando. El oscilador transforma el líquido

en pequeñas gotas con una distribución de tamaños relativamente estrecha sin necesidad de utilizar presión. En el segundo tipo, un gas a baja presión pasa a través de un pulverizador dentro de una cámara de resonancia, dando lugar a una onda de presión a alta frecuencia dentro de una cavidad donde el líquido es bombeado. Este equipo ha sido patentado con el nombre de “Proceso Piroso”, para referirse a la pirólisis de un aerosol.

- Los atomizadores electrostáticos aplican un alto potencial a una superficie de un líquido, produciendo gotas con una distribución de tamaños estrechos micrométrica.
- Los atomizadores híbridos utilizan una combinación de dos o más técnicas para mejorar la eficacia del spray. Por ejemplo, las pistolas de spray electrostático que utilizan gotas cargadas con conducción e inducción, o las pistolas rotatorias electrostáticas asistidas por aire.

En la Tabla 2 se hace una comparativa de las diferentes familias de atomizadores.

Tabla 2. Comparación de las características de los distintos tipos de atomizador

Atomizador	Tamaño de la gota (μm)	Velocidad de atomización (cm^3/min)	Velocidad gota (m/s)
Presión	10-100	>3	5-20
Nebulizador	0,2-2	0,5-5	0,2-0,4
Ultrasónico	1-100	<2	0,2-0,4
Electrostático	0,1-10	-	-

El atomizador debe proporcionar un tamaño de partícula lo más pequeño posible, ya que cada gota formada será una sola partícula. Existe, por lo tanto, una

correlación entre el tamaño final de la partícula y la distribución de tamaños de la gota. En el caso de atomizadores ultrasónicos, el tamaño de la gota dependerá principalmente de la frecuencia del atomizador, obteniéndose generalmente tamaños más pequeños de partícula a frecuencias mayores que en los dispositivos ultrasónicos.

La mayoría de las aplicaciones de cerámicas avanzadas requieren un tamaño de partícula muy pequeño. Además, es necesario que la velocidad de producción de las partículas sea elevada. De los dos parámetros indicados, a nivel industrial tiene mayor importancia el segundo, por lo que las empresas utilizan atomizadores de presión.

- Periodo de evaporación:

Se produce en cinco etapas: evaporación del disolvente desde la superficie de la gota, la difusión del disolvente en fase gaseosa lejos de la superficie de la gota, la contracción de ésta, cambios en la temperatura de la gota y la difusión del soluto hacia el interior de la gota.

En términos generales se pueden producir dos tipos diferentes de precipitación. Una precipitación en volumen, que parece conducir a la formación de partículas sólidas, y una precipitación superficial, que parece ser la causa de la formación de partículas huecas o porosas.

- Secado:

Esta etapa es distinta dependiendo del proceso de evaporación empleado. Cuando el soluto comienza a precipitar, la velocidad de evaporación se reduce considerablemente y la temperatura de la gota aumenta lentamente hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se debe prestar mucha atención a que si la permeabilidad de la corteza precipitada es baja y la temperatura ambiente es más alta que el punto de ebullición de la disolución, el disolvente puede vaporizarse y formar burbujas que puedan causar la inflamación o incluso la desintegración de la partícula sólida.

- Coagulación de la gota:

Se produce cuando dos o más gotas chocan entre sí formando una gota mayor. Si el tamaño de la gota es pequeño se aumenta la probabilidad de coagulación. El tiempo de coagulación es independiente de la temperatura, pero es directamente proporcional a la densidad del número inicial de gotas. Cuanto mayor es esta densidad inicial de gotas, más rápidamente se produce el proceso de coagulación. Se considera que con concentraciones de entre 10^6 y 10^7 gotas/cm³ el proceso de coagulación puede ser limitado adecuadamente, aunque hay que tener también en cuenta que al limitar la concentración de gotas estamos limitando también la velocidad de producción del proceso.

- Descomposición térmica y sinterización:

La descomposición térmica de los precursores se produce dentro de cada una de las partículas y es una reacción exotérmica que proporciona calor para formar la fase cerámica de alta temperatura, pero sin llegar a producir el crecimiento del grano. Posteriormente, se producen los procesos de nucleación, crecimiento, agregación de las partículas primarias y por último el proceso de sinterización:

- El proceso de agregación consiste en la transformación de las partículas primarias en las partículas secundarias mediante mecanismos de colisión y coalescencia. La colisión y coalescencia se puede producir entre la misma fase. Se puede observar en la Figura 5 (a) un proceso de agregación homogéneo y en la Figura 5 (b) un proceso de agregación heterogéneo.

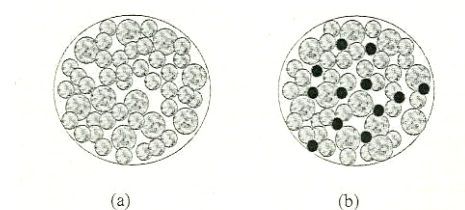


Figura 5. Procesos de agregación de nanopartículas

- El proceso de sinterización consiste en la formación de cuellos de contacto entre las regiones con partículas adyacentes mediante difusión atómica. Este proceso ocasiona la formación de un límite de grano dentro de cada cuello, y la conversión de los intersticios entre las partículas en poros. La fuerza motriz del proceso de sinterización es la reducción del área total de las superficies de las partículas puesto que las energías superficiales son superiores a las energías de bordes de grano. Con ello, se consigue un estado menos energético, y por lo tanto, más estable. De forma general, este proceso se desarrolla a temperaturas menores a la temperatura de fusión de las nanopartículas, para que no exista ninguna fase líquida en el proceso.

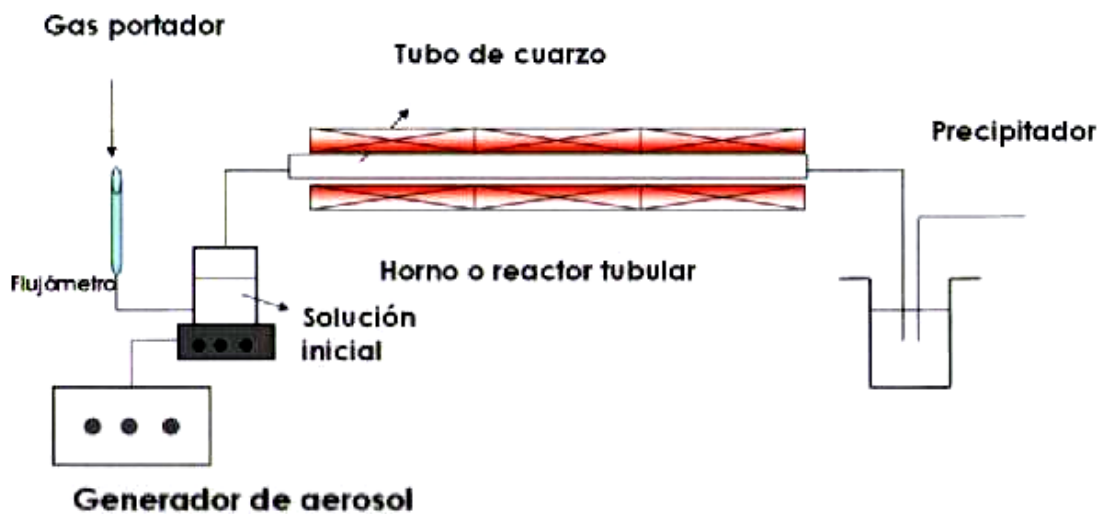


Figura 6. Esquema del proceso del método de spray pyrolysis

1.3.4 Factores que afectan a la nanosíntesis por spray pyrolysis

Muchos son los aspectos que influyen en las características y propiedades de los materiales sintetizados mediante el método de spray pyrolysis. Dichos factores son [2]:

- La naturaleza de los precursores.
- La naturaleza del disolvente.
- La concentración de la disolución
- Las condiciones de pH.
- La tensión superficial.
- La frecuencia de trabajo del dispositivo.
- La temperatura del reactor durante la etapa de descomposición de las gotas.
- El tipo de horno.

En la Tabla 3 se relacionan los factores que afectan al tamaño de la gota antes de haber pasado por el reactor tubular y aquellos que afectan al tamaño de la partícula sólida, es decir, después de haber pasado por el reactor tubular.

Tabla 3. Factores que influyen en el tamaño de la partícula y en el tamaño de la gota en el proceso de spray pyrolysis

Tamaño de la gota		Tamaño de la partícula sólida
Proceso	Tensión superficial	Tamaño de la gota
	Concentración de la disolución precursora	Velocidad de flujo (tiempo de residencia)
	Frecuencia	Gradiente de temperatura
Características de la disolución precursora	Solubilidad, pH, etc.	Propiedades del precursor

Como hemos comentado anteriormente, uno de los factores que influyen en las características y propiedades de los materiales sintetizados, es el propio proceso de generación de las gotas. El proceso de evolución de la gota se asocia a los siguientes aspectos [2]:

- La evaporación (incluyendo la evaporación del solvente a partir de la superficie).
- La difusión del vapor del disolvente.
- Los cambios en la temperatura de la gota.
- La difusión del soluto dentro de la gota.
- Los cambios en el tamaño de la gota.
- La precipitación.
- El secado.
- La descomposición térmica.
- La sinterización con adhesión y/o solidificación de los cristales.

Algunos autores separan la evaporación de una gota de solución de la formación de la partícula sólida en dos estados [2]:

- En el primer paso o estado de secado, el solvente es evaporado de la gota dejando una alta concentración de soluto. La temperatura de evaporación de la gota depende de la temperatura que la rodea, de la humedad y de la velocidad de transferencia de calor entre ésta y los gases circundantes.
- El segundo paso comienza con la precipitación del soluto en la gota y termina con la sinterización.

En la Figura 7 se han representado los siguientes estados del método de spray pyrolysis. En ella se puede observar la evolución de las diferentes etapas desde la evaporación hasta la sinterización, las cuales han sido nombradas anteriormente.



Figura 7. Evolución de los estados durante el método de spray pyrolysis

Che et al [9] ha profundizado en los procesos que afectan a la gota, tal y como se ilustra en la Figura 8, donde se esquematiza el efecto de las reacciones en el interior de la gota sobre los mecanismos de formación en la estructura de las partículas durante el estado de secado. En ella se observa que se obtendrán partículas huecas o densas dependiendo de las distintas condiciones mostradas en la figura.

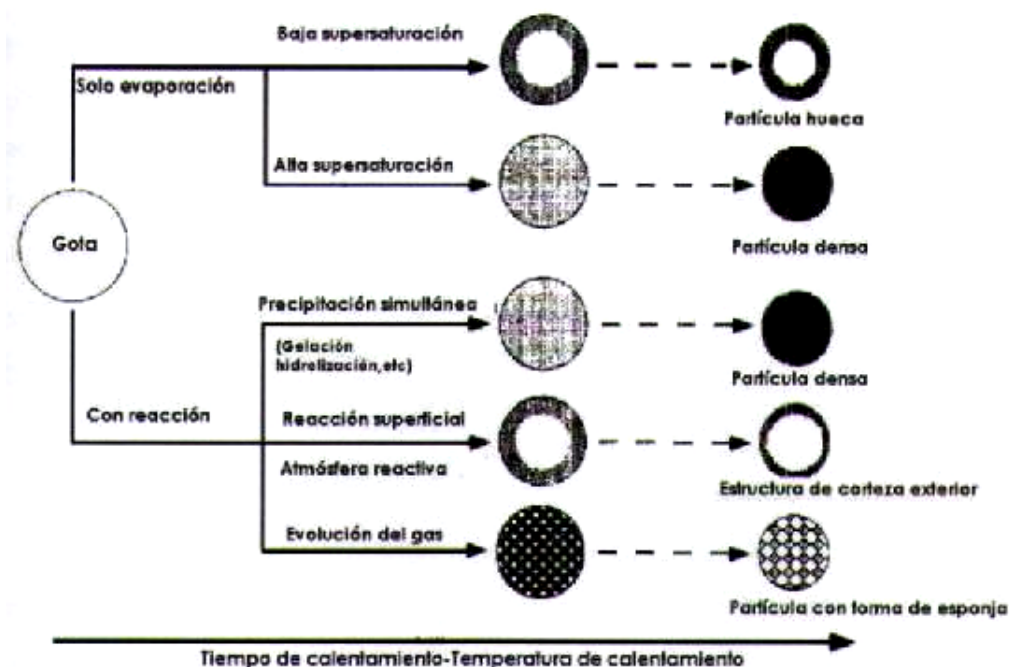


Figura 8. Efecto de las reacciones dentro de una gota sobre el mecanismo de formación de la estructura de una partícula en el estado de secado

En la forma final de las partículas influye el efecto de la evaporación y/o la reacción in situ dentro de cada gota. Dependiendo de cuál sea el mecanismo de transformación y cómo sea la precipitación del soluto, se obtendrán partículas con morfologías muy diferentes. Por ejemplo, la nucleación y el crecimiento cristalino se aceleran por la rápida evaporación del disolvente.

De la misma forma, las gotas pueden separarse dependiendo de las propiedades del precursor, de los aditivos y de los disolventes. Igualmente, con una alta velocidad de secado a altas temperaturas las partículas finales podrían ser fragmentadas en múltiples nanopartículas, que realmente corresponderían a cristales únicos primarios. Si la corteza precipitada tiene una alta permeabilidad para remover los remanentes de solvente, entonces se puede preservar la corteza llegándose a obtener una partícula hueca.

El tiempo de residencia también influye en la densidad de las partículas. Es decir, si reducimos dicho tiempo se forman partículas más compactas. El hueco y/o porosidad de las partículas depende del gradiente de concentración en el momento de la precipitación [2].

Una alta solubilidad de los precursores, unida a una baja velocidad de evaporación, tamaños de gota pequeños, o bajas concentraciones de solución, y largos tiempos de residencia y precursores que forman sales permeables promueven la formación de partículas sólidas [2].

En la Figura 9 se muestra un cuadro con el mecanismo de formación y crecimiento de las nanopartículas.

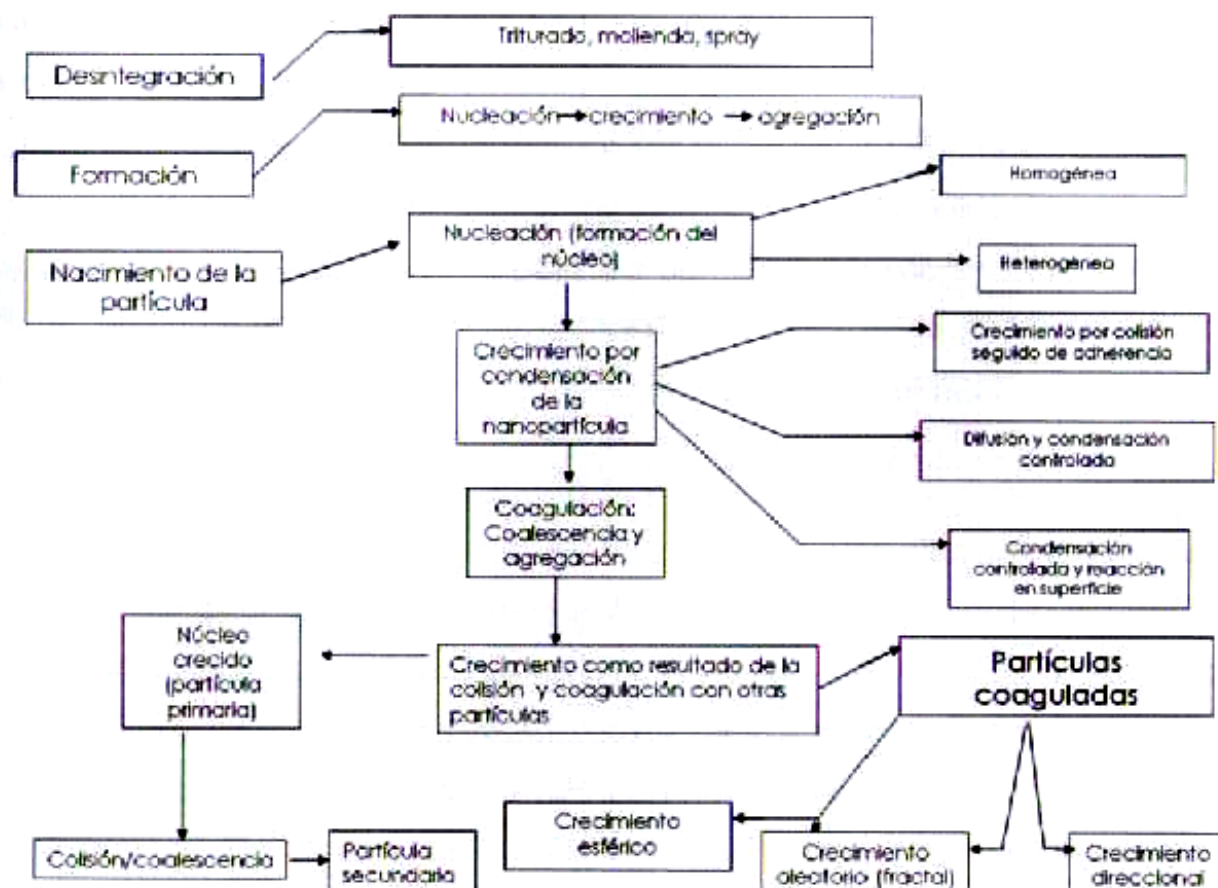


Figura 9. Esquema del mecanismo de formación y crecimiento de nanopartículas

1.3.5 Ventajas y desventajas del método de spray pyrolysis

Las ventajas del método de spray pyrolysis frente a otros métodos de síntesis son los siguientes [12, 13]:

- Formación de partículas de tamaño nanométrico.
- Alta pureza.
- Partículas muy homogéneas con composición estequiométrica.
- Distribución estrecha de tamaño de partícula.
- Sencillo control de la morfología en función de la naturaleza del precursor y condiciones experimentales.

- Obtención de partículas densas, compactas o huecas.
- Geometría esférica.
- Facilidad para la síntesis de materiales multicomponentes de alta homogeneidad composicional.
- Alta velocidad de producción.
- Producción continua del material.
- No requiere un sistema de ultra alto vacío.

Y los inconvenientes son los siguientes [12, 13]:

- Diferente solubilidad de los reactivos precursores.
- Fenómenos de segregación de los materiales multicomponentes.
- Dificultad en la síntesis de los materiales con diferentes velocidades de reacción química.
- Dificultad de síntesis a diferente presión de vapor.
- Dificultad de síntesis en condiciones de diferentes velocidades de nucleación y crecimiento.
- Formación de posibles aglomerados en la fase gaseosa.
- Bajas velocidades de producción.

Muchos de los cristales formados son virtualmente inseparables, debido a la formación de una red tridimensional. Por este motivo, se han desarrollado métodos para mejorar el proceso de SP mediante la utilización de aditivos. Esta utilización promueve la nucleación y previene la aglomeración de las partículas, dando lugar a nanopartículas de tamaño uniforme [2].

Otras alternativas son el desarrollo de un método de spray pyrolysis de baja presión o la utilización de reactores de aerosol de flujo laminar para la producción de nanopartículas cien veces más rápido [2].

1.4 SISTEMA

1.4.1 Tierras raras: el gadolinio y el europio

El nombre dado al gadolinio proviene de la gadolinita, mineral del cual se obtiene este metal. El gadolinio es único por su alto momento magnético, y por su temperatura de Curie ($16^{\circ}C$). Tiene extraordinarias propiedades superconductoras. A temperatura ambiente cristaliza en el sistema hexagonal, $a-Gd$; por encima de $1235^{\circ}C$ se transforma en $b-Gd$, cúbica centrada en el cuerpo [14].

El europio era hace un tiempo una de la tierras raras menos utilizadas, pero en los últimos años se ha producido un aumento considerable de los estudios referentes a compuestos de europio debido a sus excepcionales propiedades luminiscentes (foto, electro y tribo). Las emisiones de luz de este elemento en los estados de oxidación II y III son una de las más puras en la obtención de colores como el azul (en el caso de Eu^{2+}) y el rojo (en el caso de Eu^{3+}) [15]. Esta cromática se representa en la Figura 10.

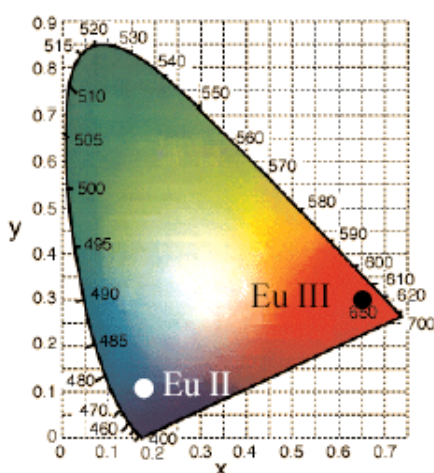


Figura 10. Coordenadas cromáticas de emisión de Eu^{2+} y Eu^{3+}

1.4.2 Introducción al óxido de gadolinio y utilización de dopantes como el europio

Con el desarrollo de las técnicas de intercambio iónico se puede disponer del óxido de gadolinio (gadolinia) y de las demás tierras raras de una forma relativamente abundante y a precios rentables. Este tipo de óxidos emiten luz como resultado de la absorción de energía, en donde el Gd_2O_3 actúa como huésped y el europio como centro activador. Estos materiales se utilizan para pantallas de alta definición (HD), proyectores (PTVs) o paneles de dispositivo de plasma (FPDs). Los granates de gadolinio-itrinio tienen aplicación en microondas y los compuestos de gadolinio en los tubos de televisión en color [6].

El tamaño de la partícula luminiscente dopada es muy importante a la hora de tratar las propiedades luminiscentes porque existen diversos estudios que afirman que existe un incremento en la eficiencia de la fotoluminiscencia, que tiene relación con el decrecimiento de la partícula luminiscente dopada. Esta correlación se ha obtenido a partir de estudios microestructurales utilizando microscopía electrónica de transmisión y por medio mediciones luminosas [16].

Las partículas de $Gd_{2-x}Eu_xO_3$ son sintetizadas por diversos métodos. Por ejemplo, con las reacciones en estado sólido donde se necesitan tiempos y temperaturas de reacción elevadas, produciendo aglomerados irregulares y destruyendo los materiales fosforosos durante el proceso de molienda [6]. En este proyecto se ha utilizado para sintetizar las partículas el método de spray pyrolysis, que proporciona tamaños pequeños de partícula, distribuciones estrechas de tamaño, morfología esférica y control de la distribución de tamaños de las partículas finales a partir de la disolución precursora. Debido a todo ello, este método de síntesis es apropiado para obtener partículas nanoestructuradas con propiedades luminiscentes. Por lo tanto, hay que realizar una caracterización estructural y morfológica para determinar las mejores condiciones para que se obtengan en las partículas nanoestructuradas las propiedades luminiscentes óptimas.

1.4.3 Estructura cristalina

Los óxidos de tierras raras han sido estudiados por diversos autores. Entre ellos podemos destacar a Victor Goldschmidt (1888-1947) que, en 1925, fue el pionero en clasificar y proponer el primer diagrama de fases. Se han identificado cinco diferentes estructuras cristalinas polimórficas para los sesquióxidos de tierras raras [2].

En la Figura 11 se muestra el diagrama de fases de estabilidad de las diferentes estructuras de los óxidos de tierras raras según la temperatura y el radio iónico. A bajas temperaturas (por debajo de los 2000°C) se han designado tres polimorfos: A (hexagonal), B (monoclínica) y C (cúbica). Por encima de los 2000°C , se han identificado los polimorfos H (hexagonal de alta temperatura) y X (cúbico de alta temperatura) [2].

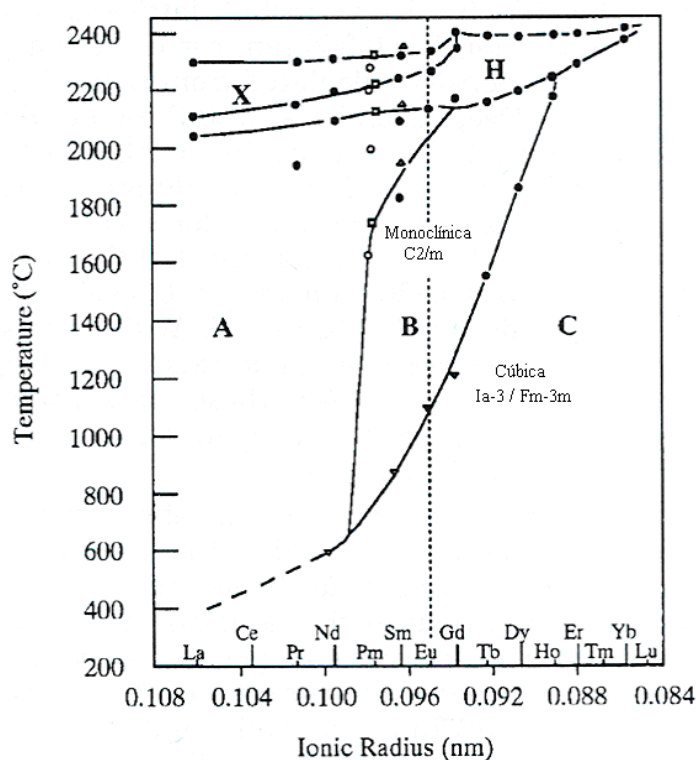


Figura 11. Diagrama de fases de estabilidad de las diferentes estructuras de las tierras raras según la temperatura y el número atómico

La estructura tipo A (hexagonal), de grupo espacial $P32/m$, puede ser descrita como tetraedros OR_4 unidos por tres de sus ejes [2].

La estructura B (monoclónica), de grupo espacial $C2/m$, es muy similar a la estructura tipo hexagonal A, pero los tetraedros han sido distorsionados, perdiéndose la simetría trigonal [2].

La estructura C (cúbica), presenta dos tipos de simetría: la estructura $Fm-3m$ con estructura tipo fluorita y la estructura cúbica con estructura $Ia-3$ con estructura tipo bixbita. La fase cúbica $Fm-3m$ es similar al óxido de gadolinio y telurio [2].

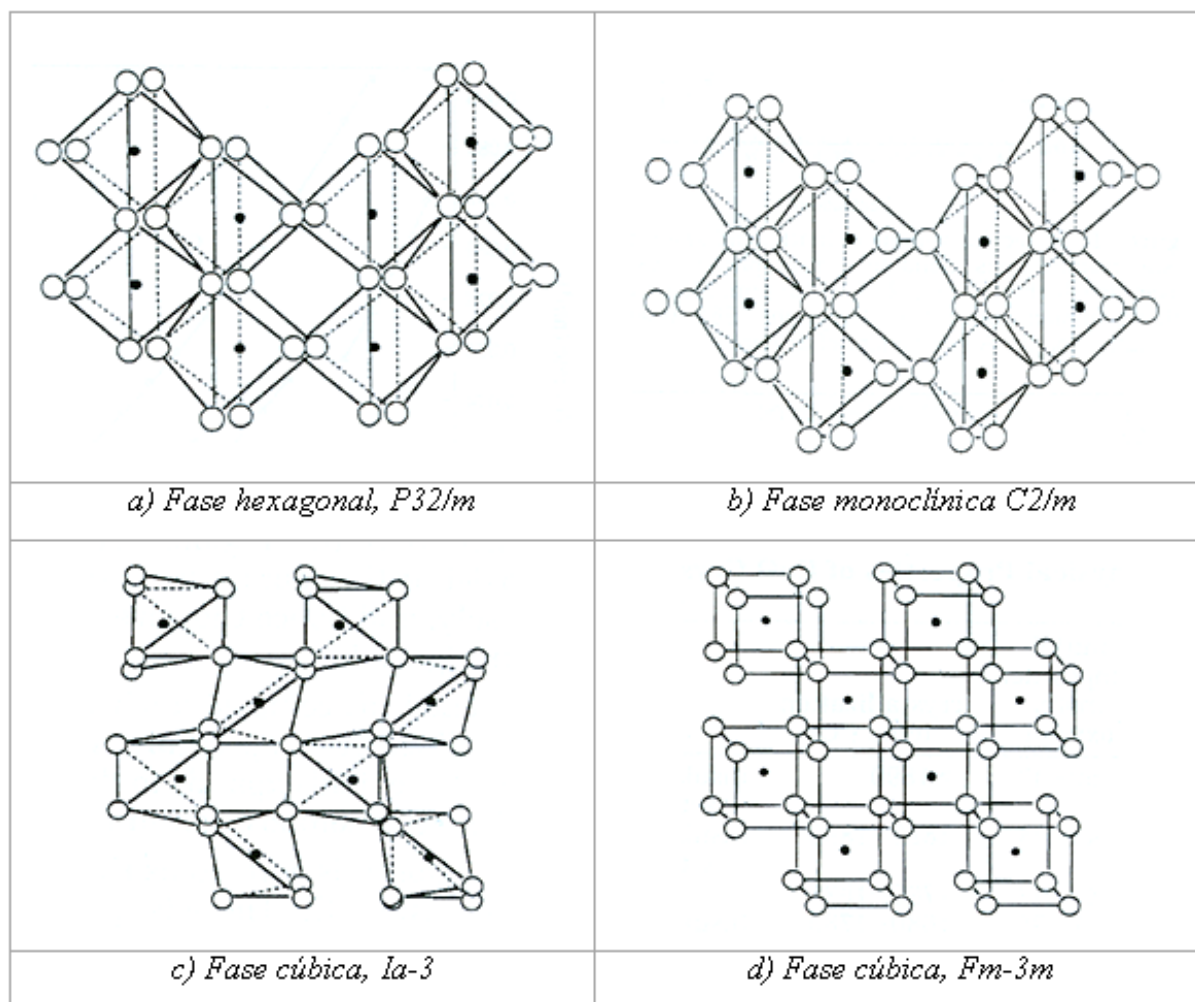


Figura 12. Estructuras cristalinas polimorfas de los óxidos de tierras raras

La transformación de fase de C a B o a A ocurre para los sesquióxidos de tierras raras con un incremento de la temperatura (esto ocurre principalmente en cationes de mayor radio iónico) tal y como se puede observar en el diagrama de fases [2].

Los análisis térmicos realizados sobre óxidos de tierras raras a temperaturas hasta 2600°C, han permitido clasificar la temperatura de transición de las fases de óxido matriz y dopante de Gd_2O_3 y Eu_2O_3 [2].

De las estructuras descritas anteriormente, la fase cúbica Ia-3 resulta interesante debido al comportamiento que presenta al ser dopada con iones de tierras raras. Los óxidos de Gd_2O_3 presentan una estructura cristalina favorable como huéspedes. Los iones de tierras raras (Eu^{3+} , Eu^{2+} , Ce^{3+} , etc.) y los iones de los metales de transición (Mn^{2+} , Cr^{3+}) son comúnmente utilizados como centros de luminiscencias al ser dopada la matriz con Eu^{3+} (activador) este ión ocupa dos posiciones cristalográficas diferentes. Los iones reemplazan a los del anfitrión en la misma posición debido que presentan un radio iónico similar dando lugar a formación de una solución sólida sustitucional [2].

Como resultado de la excitación por una fuente de energía externa como un haz de electrones o de fotones se produce una transferencia de energía diferente para cada una de las dos posiciones cristalográficas que ocupa el ión dopante (Eu). En el caso de dispositivos luminiscentes, el interés radica en obtener partículas nanoestructuradas con una distribución uniforme de los centros activadores en la matriz del material huésped [2].

1.5 COLECTOR DE NANOPARTÍCULAS

1.5.1 Introducción

Existen varios métodos para recolectar partículas. La elección del tipo de equipo a utilizar no sólo depende del tamaño de las partículas a controlar, sino que también son muy importantes sus características físicas y químicas. De nada servirá un

filtro de tela con material húmedo o con alta temperatura, tampoco funcionará un precipitador electrostático si el material a capturar no se puede ionizar. Por ello se deberán conocer las características físicas y limitaciones operativas de los equipos de control [18]. Se presenta en la Tabla 4 la información aproximada de los tamaños de partículas que pueden ser atrapadas por diferentes equipos de control.

Tabla 4. Tamaños de partículas atrapados por diferentes equipos

Equipo	Rango de partículas que atrapa en micras
Precipitadores electrostáticos	0,01 a 90
Torres empacadas	0,01 a 100
Filtros de papel	0,005 a 8
Filtros de tela	0,05 a 90
Lavadores de gases	0,05 a 100
Separadores centrífugos	5 a 1000
Cámaras de sedimentación	10 a 10000

Se escogerá el precipitador electrostático para este proyecto, dado que el objetivo de este trabajo es obtener un tamaño de partícula en el rango expresado en la tabla. Además de ello, nuestras partículas son ionizables y el uso del precipitador está especialmente indicado para este tipo de partículas.

1.5.2 Precipitador electrostático

Es un equipo de muy alta eficiencia. Las partículas se cargan mediante el choque con iones gaseosos generados por la ionización del aire creado entre los electrodos. Tras la carga, las partículas siguen las líneas de campo producidas por el alto voltaje hasta la superficie del electrodo colector. Cuando las placas se encuentran

impregnadas son descargadas y sacudidas para que las partículas caigan. Algunos precipitadores eliminan las partículas con agua [18].

Los precipitadores electrostáticos son los equipos más eficientes para el control de partículas de menos de 0,2 micras con eficiencia superior a 99%. Su caída de presión es muy baja y pueden manejar grandes volúmenes. Sus mayores desventajas son su costo y que no pueden manejar sustancias explosivas [18].

A) Tipos de precipitadores:

Precipitador de placa-alambre. Consta de placas paralelas y alambres entre dichas placas. Esta disposición permite muchas líneas de flujo operando en paralelo, y a su vez pueden ser muy altas, lo que permite a este tipo de precipitador tratar grandes volúmenes de flujo. Las placas son el electrodo colector y deben ser golpeadas periódicamente para desprender el material recolectado. Hay que tener en cuenta la resistividad del material recolectado, ya que altas resistividades provocan la situación de corona invertida (se inyectan iones de polaridad contraria que disminuyen la eficiencia de recolección). Si la resistividad es muy baja, las partículas se mantienen muy disgregadas en la placa, lo que provoca fenómenos de resuspensión, lo que también disminuye la eficiencia. En el cálculo de la resistividad del material influyen muchos factores como la naturaleza del gas y del material recolectado, la temperatura, la humedad, las características propias de la superficie recolectora, etc. [18].

En los precipitadores de placa-alambre, a los electrodos se les da una polaridad negativa porque una corona negativa soporta un voltaje mayor que una corona positiva antes de que ocurran chispas [18].

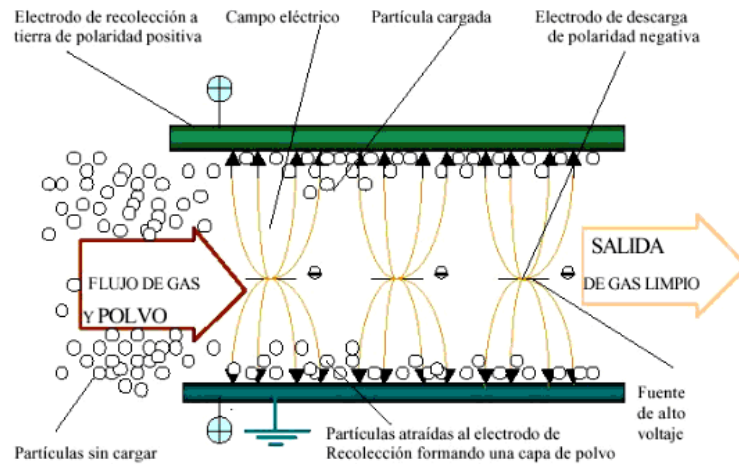


Figura 13. Precipitador de placa-alambre

Precipitador de placas planas. En este tipo de precipitadores electrostáticos, de menor tamaño, se sustituyen los alambres por placas planas para los electrodos de alto voltaje. Esto incrementa el campo eléctrico promedio usado para recolectar partículas y proporciona una mayor área superficial. Las coronas no pueden formarse entre placas planas, por lo que hay que incorporar electrodos adicionales a la entrada de las placas que generen las coronas. Los precipitadores de placas planas son menos susceptibles a la formación de corona invertida, siendo especialmente útiles para la recolección de material con gran resistividad. Además, son menos propensos a la formación de chispas, por lo que suelen ser de polaridad positiva, para minimizar la formación de ozono [18].

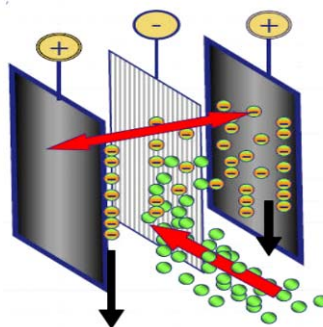


Figura 14. Precipitador de placas planas

Precipitador tubular. Los precipitadores tubulares tienen forma de tubo, o tubos en paralelo con forma de panel, con el electrodo de alto voltaje en forma de alambres. La

longitud de los tubos puede seleccionarse según las condiciones. Un PES tubular puede sellarse herméticamente para prevenir fugas de material. Normalmente son lavados con agua, por lo que son más utilizados con particulados húmedos o pegajosos. Los PES originales eran tubulares, como las chimeneas donde eran colocados, con los electrodos de alto voltaje orientados a lo largo del eje del tubo [18].

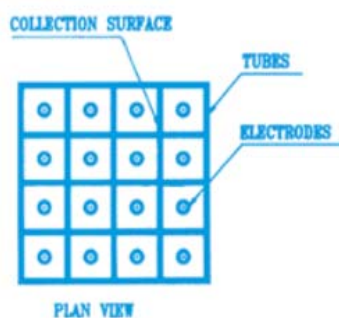


Figura 15. Precipitador tubular

B) Teoría de la precipitación electrostática

La teoría de la operación del PES requiere de muchas disciplinas científicas para describirla completamente. El PES es, básicamente, una máquina eléctrica. Las principales acciones son cargar eléctricamente las partículas y forzarlas hacia las placas recolectoras. La cantidad de materia particulada cargada afecta al punto de operación eléctrico del PES. El transporte de las partículas se afecta por el nivel de turbulencia en el gas [18].

B.1.) Punto de operación eléctrico [18]

El punto de operación eléctrico de una sección de PES es el valor del voltaje y la corriente al cual opera la sección. Tal y como podría ser, la mejor recolección ocurre cuando está presente el mayor campo eléctrico, lo cual corresponde aproximadamente con el voltaje más alto en los electrodos.

El voltaje más bajo aceptable es el voltaje requerido para la formación de la corona, la descarga eléctrica que produce iones para cargar las partículas. La corona (negativa) se produce cuando un electrón libre ocasional cerca del electrodo a alto voltaje, producido por un rayo cósmico, gana suficiente energía del campo eléctrico para ionizar al gas y producir más electrones libres. El campo eléctrico por el cual este proceso se auto-sostiene, ha sido determinado experimentalmente. Para alambres redondos, el campo en la superficie del alambre está dado por:

$$E_c = 3,126 \cdot 10^6 \cdot d_r \left[1 + 0,0301 \cdot \left(\frac{d_r}{r_w} \right)^{0,5} \right] \quad (\text{ec. 1})$$

donde:

E_c : campo de formación de la corona en la superficie del alambre (V/m).

d_r : densidad relativa del gas, referido a 1 atm de presión y 20°C (adimensional).

r_w : radio del alambre, metros (m).

Éste es el campo requerido para producir corona “resplandeciente”, la forma usualmente vista en el laboratorio sobre alambres lisos y limpios. El resplandor aparece como una luz difusa, uniforme, moviéndose rápidamente alrededor del electrodo. Después de un período de operación, el movimiento se concentra en pequeños puntos sobre la superficie del alambre, y la corona adquiere una apariencia como de penacho. El campo para producir corona en “penacho”, la forma encontrada en PES a escala completa, es 0,6 veces el valor de E_c .

El voltaje que debe aplicarse al alambre para obtener este valor de campo, V_c , se encuentra integrando el campo eléctrico desde el alambre hasta la placa. El campo sigue una dependencia simple de “1/r” en geometría cilíndrica. Esto lleva a una dependencia logarítmica del voltaje en las dimensiones del electrodo. En la geometría

placa-alambre, la dependencia del campo es algo más compleja, pero el voltaje aún muestra la dependencia logarítmica. V_c está dado por:

$$V_c = E_c \cdot r_w \cdot \ln\left(\frac{d}{r_w}\right) \quad (\text{ec. 2})$$

donde:

V_c : voltaje de formación de la corona (V).

d : radio del cilindro exterior para PES tubular (m).

No fluiría corriente hasta que el voltaje alcance este valor, pero la cantidad de corriente se incrementará pronunciadamente para voltajes por encima de este valor. La densidad máxima de corriente (amperios/metro cuadrado) en la placa o cilindro directamente debajo del alambre, está dada por:

$$j = \mu \cdot \varepsilon \frac{V^2}{L^3} \quad (\text{ec. 3})$$

donde:

j : densidad máxima de corriente (A/m^2).

μ : movilidad del ión (m^2/Vs).

ε : permitividad de espacio libre ($8,845 \times 10^{-12} F/m$).

V : voltaje aplicado (V).

L : distancia más corta del alambre a la superficie de recolección (m).

Para la corona en penacho, la densidad de la corriente es cero hasta que se alcanza el voltaje de formación de la corona, cuando sube casi hasta este valor de j dentro de unos pocos cientos de voltios, directamente debajo de un penacho.

La región cerca del alambre está fuertemente influida por la presencia de iones ahí, y la magnitud del voltaje de formación de la corona muestra variaciones espaciales fuertes. Fuera de la región de la corona, es muy uniforme.

Cuando el campo eléctrico en todo el claro entre el alambre y la placa se vuelve suficientemente fuerte, ocurrirá una chispa, y el voltaje no podrá ser incrementado sin que ocurra centelleo severo. El campo al cual ocurre la chispa no está definido precisamente, pero un valor razonable está dado por:

$$E_s = 6,3 \cdot 10^5 \left(\frac{273}{T} P \right)^{1,65} \quad (\text{ec. 4})$$

donde:

E_s : fuerza del campo centelleante (V/m).

T : temperatura absoluta (K).

P : presión del gas (atm).

En lugar del centelleo, puede ocurrir corona invertida si el campo eléctrico en la capa de polvo, resultante del flujo de corriente en la capa, alcanza un valor crítico de cerca de 1×10^6 V/m. Dependiendo de las condiciones, la corona invertida, puede realzar el centelleo o puede generar tanta corriente que el voltaje no pueda aumentarse más.

B.2.) Cargado de partículas [18]

Hay dos mecanismos de carga principales: carga por difusión y carga por campo. La carga por difusión resulta de la energía cinética térmica de los iones venciendo la repulsión de los iones que ya están sobre la partícula. La carga por campo ocurre cuando los iones siguen las líneas del campo eléctrico hasta que terminan sobre una partícula. En general, ambos mecanismos operan para todos los tamaños de partículas.

Ambos mecanismos de carga, por difusión y por campo, operan al mismo tiempo en todas las partículas y ninguno es suficiente para explicar las cargas medidas en las partículas.

- Recolección de la partícula [18]

El campo eléctrico en la zona de recolección produce una fuerza sobre una partícula, proporcional a la magnitud de su campo y a la carga:

$$F_e = qE \quad (\text{ec. 5})$$

donde:

F_e : fuerza debida al campo eléctrico (N).

q : carga en la partícula (C).

E : campo eléctrico (V/m).

Debido a que el mecanismo de carga por campo proporciona una carga última proporcional al campo eléctrico, la fuerza sobre las partículas grandes es proporcional



al cuadrado del campo, lo cual muestra la ventaja de mantener un campo tan alto como sea posible.

2 OBJETIVOS

Los objetivos generales que se plantean en este proyecto son:

- Optimizar las condiciones experimentales y determinar la temperatura del tratamiento térmico más adecuado para obtener la mejora de las propiedades luminiscentes.
- Sintetizar partículas de $Gd_{2-x}Eu_xO_3$ nanoestructuradas de concentraciones de 1% atómico de Eu^{3+} y Gd_2O_3 sin dopar mediante la técnica de spray pyrolysis.
- Realizar la caracterización morfológica, estructural y química de las partículas nanoestructuradas obtenidas mediante las técnicas de DRX, SEM y TGA- DTA.
- Realizar un estudio estadístico de la distribución de tamaños de las partículas nanoestructuradas.
- Realizar un estudio de la implantación de un precipitador electrostático en el proceso.

3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental que se ha desarrollado, consta de las siguientes partes:

- Adquisición de partículas nanoestructuradas mediante el método de spray pyrolysis.
- Tratamiento térmico de las partículas secundarias “as-prepared” (recién sintetizadas).
- Proceso de caracterización estructural y morfológica de la disolución precursora y de las partículas obtenidas.

3.1 ADQUISICIÓN DE PARTÍCULAS NANOESTRUCTURADAS

A lo largo del desarrollo del proyecto se han sintetizado partículas nanoestructuradas de Gd_2O_3 dopadas con Eu^{3+} con una concentración del 1% atómico en europio y de Gd_2O_3 sin dopar. Para la obtención de la disolución precursora de Gd_2O_3 dopada con europio y de Gd_2O_3 sin dopar se han utilizado como materiales de partida nitrato de gadolinio hidratado y nitrato de europio hidratado, más concretamente: $Gd(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ (Aldrich, CAS: 19-598-90-4, 99,9% pureza) y $Eu(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O$ (Aldrich, CAS: 63-026-01-7, 99,9% pureza). Se ha realizado la preparación de una disolución de concentración molar 0,1 M, en donde el Eu esta en una proporción de 1% y otra disolución de concentración molar 0,1 M del sistema sin dopar para obtener $Gd_{1,95}Eu_{0,05}O_3$ (en adelante nn0,25) y Gd_2O_3 (en adelante nn0) respectivamente.

Tabla 5. Condiciones experimentales utilizadas en la síntesis

	nn0,25	nn0
Disolución precursora	0,1 M (1%atómico Eu)	0,1 M (sin dopar)
Gas portador	Aire	Aire
Caudal del gas portador	1,5 l/min	1,5 l/min
Frecuencia del atomizador	800 Mhz	800 Mhz
Temperatura del horno de síntesis	700°C	700°C

Se indican en la Tabla 5 las condiciones experimentales utilizadas en la preparación de las muestras nn0 y nn0,25, siendo igual en ambos casos. El equipo experimental utilizado en este proyecto para la obtención de las partículas nanoestructuradas consiste en un atomizador ultrasónico, un horno tubular con una temperatura fija y un tubo de cuarzo situado en el interior del horno. A través de este tubo circula un gas portador con un caudal predeterminado encargado de transportar las finas gotas del aerosol, generadas en el atomizador que también posee una frecuencia ya fijada [19].

Realizado todo este proceso de elaboración y a partir de la disolución precursora obtenida con los reactivos de partida nombrados anteriormente se obtienen las partículas secundarias “as-prepared”. Posteriormente, a estas partículas se les aplicará una serie de tratamientos térmicos para comprobar su comportamiento cristalino y estructural.

3.2 TRATAMIENTOS TÉRMICOS

El objetivo de los tratamientos térmicos es conseguir un aumento de la cristalinidad sin llegar a aumentar de forma considerable su tamaño. El proceso consiste en calentar la muestra desde la temperatura ambiente hasta la temperatura del tratamiento térmico que estemos realizando en ese momento con una velocidad de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Llegados a esta temperatura, la mantendremos durante 12 horas. Posteriormente se procede a enfriar la muestra hasta la temperatura ambiente a la misma velocidad anteriormente citada. Los tratamientos térmicos que se han realizado a las muestras “as-prepared” poseen las siguientes temperaturas de tratamiento: 800°C , 900°C , 1000°C , 1100°C y 1200°C . Este proceso que se acaba de citar se refleja en la Figura 16.

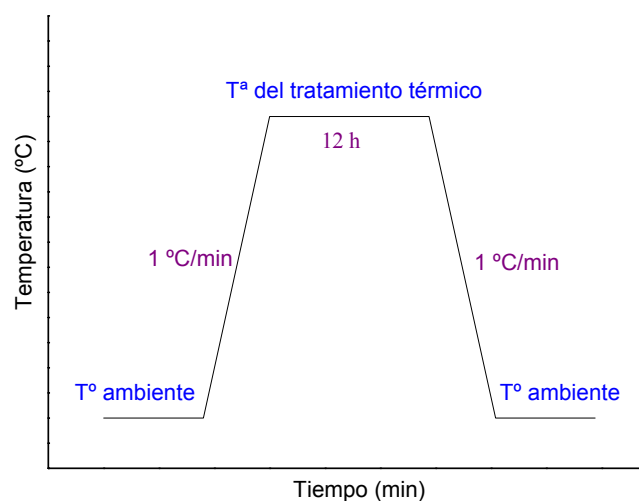


Figura 16. Ciclo del tratamiento térmico al que se han sometido las muestras “as-prepared” $nn0,25$ y $nn0$

3.3 PROCESOS DE CARACTERIZACIÓN

3.3.1 Caracterización de la disolución precursora

El tamaño de la gota en los atomizadores ultrasónicos puede ser controlado por la frecuencia del atomizador o por la tensión superficial de la solución. Según los estudios realizados por Robert J. Lang (1961-), el diámetro medio de la partícula producida por una atomización ultrasónica ha sido calculado en 0,34 veces la longitud de onda calculada de la capilaridad a partir de la ecuación de Kelvin, según lo cual la longitud de onda de la capilaridad es la siguiente [20]:

$$\lambda^2 = 2\pi\gamma / \rho f^2 \quad (\text{ec. 6})$$

donde:

γ : tensión superficial.

ρ : densidad del líquido.

f : frecuencia de las ondas en la superficie del líquido.

El diámetro inicial de la gota depende de la frecuencia del atomizador y de la tensión superficial de la disolución precursora, y es obtenida de la siguiente forma:

$$D_0 = 0.34 \cdot \left(\frac{8\pi\gamma}{\rho_{\text{óxido}} \cdot f^2} \right)^{0.33} \quad (\text{ec. 7})$$

donde:

D_0 : diámetro inicial de la gota.

$\rho_{\text{óxido}}$: densidad teórica del óxido (*) [Kg/dm^3].

(*) Obtenida de Aldrich.

Para caracterizar la disolución precursora se ha calculado el tamaño teórico de la partícula con la siguiente forma:

$$D_p = \left(\frac{M_{\text{óxido}} \cdot C_{\text{precur}}}{M_{\text{precur}} \cdot \rho_{\text{óxido}}} \right)^{0,33} \cdot D_0 \quad (\text{ec. 8})$$

donde:

C_{precur} : concentración de la disolución precursora $[\text{Kg}/\text{dm}^3]$.

M_{ox} : masa molecular del componente resultante $[\text{Kg}/\text{mol}]$.

M_{pre} : masa molecular de la disolución precursora $[\text{Kg}/\text{mol}]$.

El fenómeno de tensión superficial puede explicarse debido a que en la superficie exterior existe una capa superficial del espesor de unas pocas moléculas, cuyas propiedades difieren de las del resto de la masa líquida. La película superficial y el resto del líquido pueden considerarse como dos fases de la sustancia en equilibrio. Cuando la forma de una masa determinada de líquido se modifica de tal modo que aumenta su área superficial, se produce una transferencia de masa desde el interior del líquido hacia la película superficial [21].

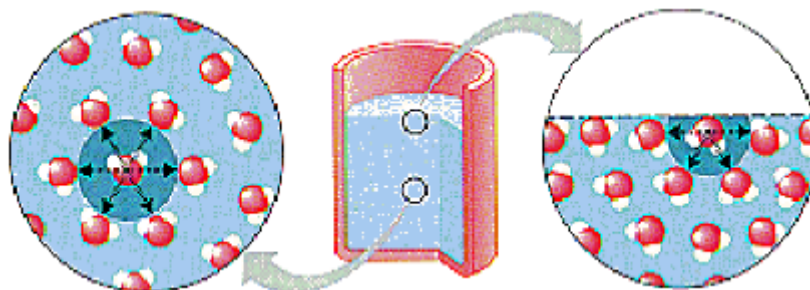


Figura 17. Cohesión entre partículas y la tensión superficial

Termodinámicamente la tensión superficial es un fenómeno de superficie y es la tendencia de un líquido a disminuir su superficie hasta que su energía de superficie potencial es mínima, condición necesaria para que el equilibrio sea estable. Como la esfera presenta un área mínima para un volumen dado, entonces por la acción de la tensión superficial, la tendencia de una porción de un líquido lleva a formar una esfera o a que se produzca una superficie curva o menisco cuando está en contacto un líquido con un recipiente. Los valores de la tensión superficial mostraron que las moléculas superficiales tienen una energía aproximadamente 25% mayor que las que se encuentran en el interior del fluido [22].

La tensión superficial se define como la fuerza por unidad de longitud ejercida por una de las superficies. Es decir que si introducimos un alambre en un líquido, la fuerza neta hacia arriba debida a las 2 superficies es $F = 2 \cdot l \cdot \gamma$, por lo tanto la tensión superficial es:

$$\gamma = \frac{F}{2 \cdot l} \quad (\text{ec. 9})$$

donde:

F : fuerza neta.

l : longitud del alambre.

Para medir la tensión superficial se ha utilizado un tensiómetro Krüss K14. Existen dos métodos que se utilizan con el tensiómetro, el método del plato y el método del anillo. El método utilizado en este proyecto ha sido el método de plato (construido en platino). En este método se mide la fuerza hacia abajo que sobre una placa lisa ejerce la superficie o interfase a la cual se desea determinar la tensión cuando esta placa toca exactamente esa superficie o interfase.

La fuerza ejercida es:

$$P = m \cdot g = 2 \cdot (l + d) \cdot \gamma \quad (\text{ec. 10})$$

donde:

l : longitud de la placa.

d : su espesor de la placa.

La placa, en general, muy fina se construye de platino y su geometría se conoce exactamente. La medida de la fuerza se hace uniendo la placa a una balanza sensible de torsión, con alguna clase de dispositivo de elevación bien para bajar la placa hacia la superficie del líquido o elevar la superficie del líquido hacia la placa. Este método no requiere correcciones por hidrostática como el método del anillo. No se puede emplear para medidas de tensión interfacial para sistemas donde la fase aceite es la más densa y es muy difícil de emplear cuando la fase aceite tiene carácter polar, por ejemplo, con alcoholes grasos. Es un método sencillo y de precisión moderada (0,1 dina/cm) [23].

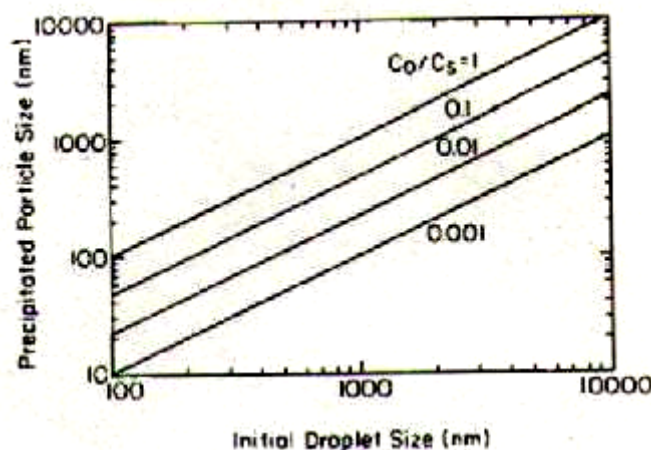


Figura 18. Comparación entre el tamaño de la partícula precipitada en función del tamaño de la partícula antes de la sinterización

Se observa en la Figura 18 la relación que existe entre el tamaño de la gota inicial antes de iniciar el proceso de sinterización y el tamaño de la partícula al finalizar dicho proceso. Se puede observar que la relación teórica lineal [10].

3.3.2 Caracterización térmica de los precursores

Posteriormente se ha realizado un análisis termogravimétrico de los reactivos. Para ello, se ha utilizado la técnica de TGA- DTA en un equipo de alta temperatura Setsys evolution 16/18. En la Figura 19 se observa el ciclo utilizado. Dicho ciclo consiste en una rampa de calentamiento a 5°C por minuto desde 150°C hasta 1300°C , y a continuación una rampa de enfriamiento a 5°C por minuto hasta temperatura ambiente. Los resultados obtenidos permiten optimizar la temperatura de utilización del horno de Spray Pyrolysis, es decir; la temperatura a partir de la cual los reactivos iniciales, $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ y $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, se han descompuesto totalmente para dar paso a sus óxidos correspondientes, Gd_2O_3 y Eu_2O_3 . De esta forma, se asegura la completa evaporación de todo el disolvente.

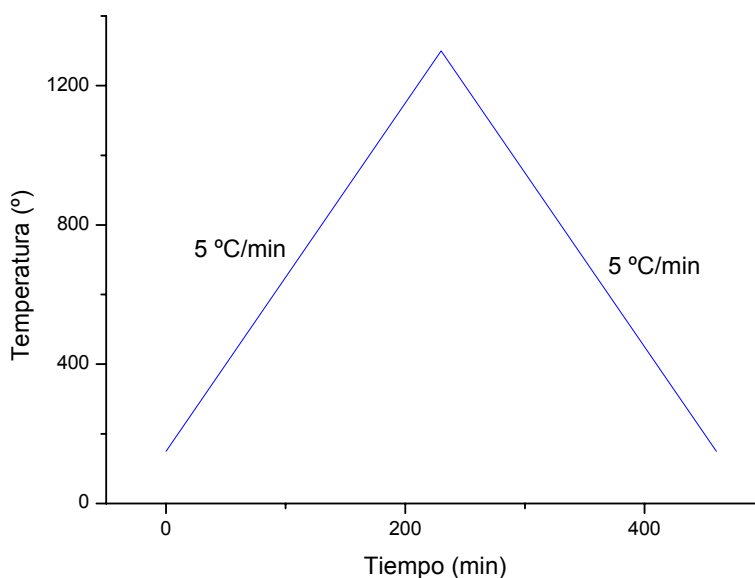


Figura 19. Ciclo térmico utilizado en el análisis termogravimétrico de los materiales de partida.

3.3.3 Caracterización de las partículas

Para la caracterización de las partículas obtenidas, tanto las “as-prepared” como las tratadas térmicamente, se ha utilizado difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y termogravimetría:

1. Difracción de rayos X (DRX)

Para determinar la estructura de un cristal y, por tanto, para tener certeza de las posiciones de los átomos en la red, se utiliza un haz colimado de rayos X, electrones o neutrones dirigido sobre el cristal y se miden los ángulos a los que el rayo es difractado. La longitud de onda de los rayos X, expresada en nanómetros, se encuentra relacionada con la energía de rayos X, expresada en unidades de kiloelectrón-voltios (keV) mediante la ecuación:

$$\lambda = \frac{1240}{E} \text{ [nm]} \quad (\text{ec. 11})$$

donde:

λ : longitud de onda de los rayos X.

E : energía de rayos X.

Habitualmente el rayo se fija en una dirección y se rota el cristal alrededor de un amplio intervalo de ángulos para registrar el espectro de rayos X, el cual se denomina registro difractométrico o barrido de difracción de rayos X. Cada señal de rayos X detectada corresponde a una reflexión coherente, llamada reflexión de Bragg, de los sucesivos planos del cristal para los que se cumple la ley de Bragg.

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{ec. 12})$$

donde:

d : espacio entre los planos.

θ : ángulo que forma el haz de rayos X respecto al plano.

n : número entero que normalmente presenta el valor $n=1$.

Cada plano cristalográfico tiene tres índices h , k y l , y para un cristal cúbico corresponden a las relaciones de los puntos a los que los planos interceptan los ejes de coordenadas cartesianas x , y , y z . La distancia d entre los planos cristalográficos paralelos, con índices hkl para una red cúbica simple con parámetro de red, presenta una forma particularmente simple:

$$d = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad (\text{ec. 13})$$

donde:

a : parámetro de red.

hkl : índices de Miller.

Así pues, los planos con índices superiores presentan mayores ángulos θ de difracción Bragg.

Para obtener una estructura cristalina completa, los espectros de rayos X se deben registrar mediante rotaciones alrededor de los tres planos del cristal mutuamente perpendiculares. Esto da una información comprensiva sobre los planos cristalográficos de la red. El siguiente paso en el análisis consiste en convertir esos datos sobre los planos de una forma que permita conocer las posiciones de los átomos en la celda unidad. Esto se puede hacer mediante un procedimiento matemático denominado transformada de Fourier. Este procedimiento nos permite identificar a cual de los 230 grupos espaciales corresponde la estructura, además

de que ofrece las longitudes de los parámetros de red a , b y c de la celda unidad, así como los valores de los ángulos α , β , γ . Además se pueden deducir las coordenadas de las posiciones de cada átomo en la celda unidad.

Se ha utilizado un difractómetro automático Philips X'PERT. Se ha empleado un barrido por pasos con una tensión de 40 KV y una corriente de 40 mA. El intervalo de barrido del ángulo de difracción (2θ) ha estado comprendido entre 10° y 100° , utilizando pasos de $0,02^\circ$.

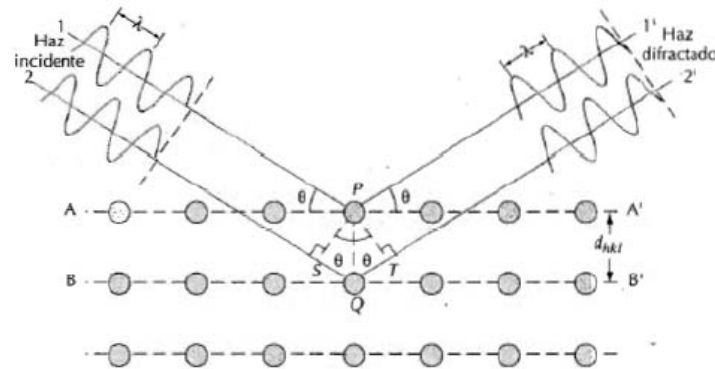


Figura 20. Representación esquemática del proceso de difracción

Posteriormente se ha utilizado el programa Profit (20 parámetros refinados, Versión 4.40 - Aug2008-ILL JRC) y la ecuación de Scherrer para calcular el Tamaño de Dominio Cristalino (TDC).

$$\beta = \frac{k \times \lambda_{\alpha 1}}{L \times \cos \theta} \quad (\text{en radianes}) \quad (\text{ec. 14})$$

$$FWHM_{\text{muestra}} = \left((FWHM_{\text{experimental}})^2 - (FWHM_{\text{instrumental}})^2 \right)^{1/2} \quad (\text{ec. 15})$$

donde:

k : cte de factor de forma = 0,9.

$FWHM$: anchura a media altura para cada reflexión (β).

L : tamaño de dominio cristalino [\AA].

$\lambda_{\alpha 1}$: longitud de onda.

θ : ángulo entre la muestra y el difractómetro.

En la Figura 21 se muestra el difractómetro automático Philips X'PERT con el que se han realizado la caracterización.



Figura 21. Difractómetro de rayos X

2. Microscopía electrónica de barrido (MEB):

Los haces electrónicos no sólo son capaces de proporcionar información cristalográfica sobre las superficies de las nanopartículas, sino que también se

pueden utilizar para producir imágenes de las superficies, y desempeñan este papel en los microscopios electrónicos.

Una forma eficiente de obtener imágenes de la superficie de una muestra consiste en escanear la superficie con un haz de electrones en un patrón de rastreo, de forma similar a como un cañón de electrones barre la pantalla de un televisor[1]. Éste es un barrido de tipo sistemático. La deflexión en un microscopio de barrido se realiza magnéticamente mediante los campos magnéticos generados por la corriente eléctrica que pasa por las bobinas. El campo magnético producido por una bobina es proporcional al voltaje que se le aplique. La utilización de las señales de los detectores de electrones secundarios permite obtener información superficial relacionada con la topografía de la muestra. Y la utilización de las señales de los detectores de electrones retrodispersados permite conseguir información más interna con la que se obtiene información química del material y que se diferencia por el contraste de tonos de grises relacionados con la señal de acuerdo con el número atómico Z de los materiales.

En este proyecto se ha utilizado para obtener una estimación del tamaño de la partícula, determinar la composición química y observar si existe homogeneidad en la distribución de las partículas finales.

Se ha utilizado un microscopio Philips XL30 con un detector de energía dispersiva. Se ha utilizado un voltaje comprendido entre 20 y 25 V y se han tomado fotografías a 10.000x. La preparación de la muestra se realiza añadiendo una gota de una dispersión coloidal en acetona en un porta de aluminio, se espera a que se evapore el disolvente y se recubre con oro para hacerla conductora. Posteriormente, se introduce en el MEB y se hace el vacío.

En la Figura 22 se muestra el microscopio Philips XL30 con el que se han realizado la caracterización.



Figura 22. Microscópio electrónico de barrido

3. Termogravimetría (TGA-DTA):

La Termogravimetría (TG) está basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando se la somete a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación puede ser una pérdida o una ganancia de masa. El registro de estos cambios nos dará información sobre si la muestra se descompone o reacciona con otros componentes. La Termogravimetría puede utilizarse conjuntamente con otras técnicas, como por ejemplo ATD o DSC, ya que permiten obtener información complementaria sobre el comportamiento térmico de una muestra.

En un Análisis Térmico Diferencial (DTA) se somete a una variación de temperatura tanto a la muestra como a un material de referencia, que es inerte desde el punto de vista térmico, físico y químico. El DTA mide la diferencia de temperatura entre la muestra y el material de referencia, en función del tiempo (temperatura constante) o de la temperatura alcanzada en cada momento. Estas medidas se pueden realizar en condiciones ambientales o bajo una atmósfera controlada. En principio, se trata de una técnica cualitativa que permite detectar si se dan procesos endotérmicos o

exotérmicos en nuestra muestra, e indica la temperatura a la cual tienen lugar estos cambios energéticos. Con un adecuado calibrado del equipamiento es posible convertir el ATD en una técnica semicuantitativa para poder obtener información sobre la cantidad de calor involucrado en los procesos.

En este proyecto se ha utilizado Setsys evolution 16/18 de alta temperatura. Se han utilizado dos ciclos. El primero consiste en una rampa de calentamiento a $5^{\circ}C$ por minuto desde $150^{\circ}C$ hasta $1600^{\circ}C$, y a continuación una rampa de enfriamiento a $5^{\circ}C$ por minuto hasta temperatura ambiente. Este ciclo se utiliza con la disolución precursora. El segundo consiste en una rampa de calentamiento a $10^{\circ}C$ por minuto desde $30^{\circ}C$ hasta $900^{\circ}C$, y a continuación una rampa de enfriamiento a $10^{\circ}C$ por minuto hasta temperatura ambiente con atmosfera de nitrógeno. Este ciclo se utiliza con las muestras secundarias “as-prepared”. Su utilización servirá como herramienta para comprobar si se produce descomposición térmica de las partículas “as-prepared” [24].

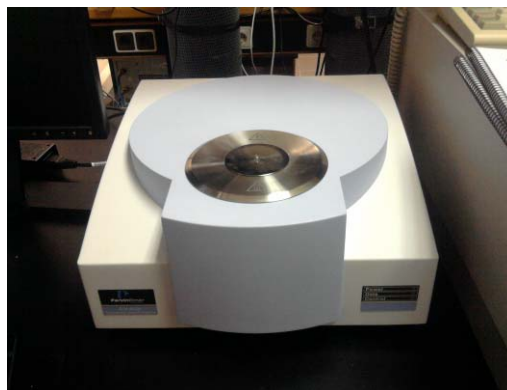


Figura 23. Setsys evolution 16/18

3.3.4 Preparación de las muestras

Preparación de la muestra para SEM:

Las muestras para su observación mediante SEM se prepararon a partir de suspensiones en acetona de los materiales. Los cuales fueron dispersados en ultrasonidos. Se utilizó un único tipo de procedimiento para su recubrimiento. Se



depositó una gota de la dispersión sobre un portamuestras de aluminio y se recubrió mediante sputtering de una delgada película de oro utilizando el recubridor de oro marca Polaron SC 7610.

Preparación de la muestra para difracción de rayos X:

Las muestras para su observación mediante difracción de rayos X se prepararon a partir de suspensiones en acetona de los materiales obtenidos. Los polvos suspendidos se depositaron sobre un disco de silicio amorfo.



4 CONCLUSIONES Y RESULTADOS

4.1 MATERIALES DE PARTIDA.

Para el desarrollo de este proyecto se han utilizado como materiales de partida nitrato de gadolinio hidratado y nitrato de europio hidratado. En la Figura 24 se observan los máximos de difracción cristalográficos correspondientes al nitrato de gadolinio y de europio, respectivamente. En las respectivas fichas cristalográficas (42-0693 y 30-0553), no aparecen los planos hkl característicos ni el tipo de estructura, por lo que su caracterización no ha podido realizarse de forma completa. Sin embargo, se pueden observar que los patrones de DRX muestran unos máximos de difracción bien definidos y muy estrechos, lo que indica un elevado grado de cristalinidad.

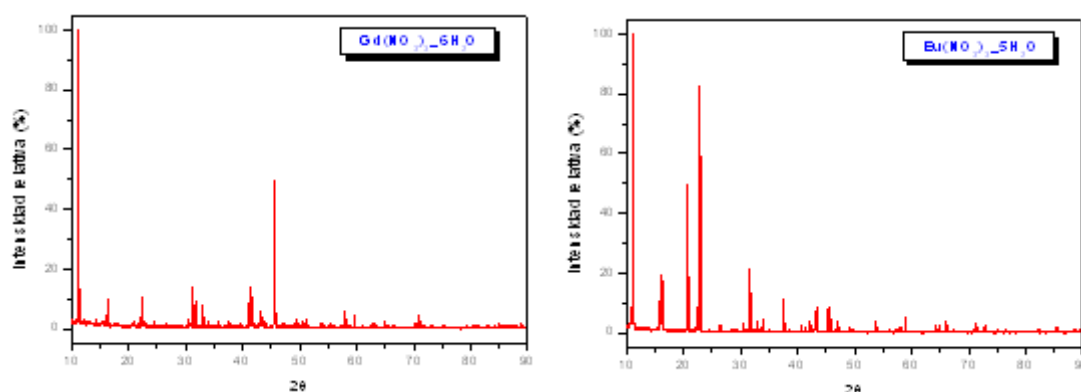


Figura 24. Difractogramas de $Gd(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ y de $Eu(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O$

A través de los cálculos que se muestran a continuación, se puede llegar a deducir la temperatura a la que se programa el horno de spray pyrolysis. Para obtener dicha temperatura, el primer paso que se realiza es el cálculo teórico de la pérdida de masa en base a la temperatura. En este estudio se utiliza la fórmula del factor gravimétrico:

$$Factor_gravimetrico = \frac{Peso_fórmula_sust_buscada}{Peso_fórmula_sust_pesada} * \frac{a}{b} \quad (ec. 16)$$

donde:

a : coeficiente estequiométrico de la sustancia buscada.

b : coeficiente estequiométrico de la sustancia pesada.

Partiendo de esta fórmula se obtiene la pérdida de masa teórica utilizando los valores del peso fórmula de la sustancia buscada y el peso fórmula de la sustancia pesada. En el caso del nitrato de europio se obtiene como resultado que la pérdida de masa es del 58,90% y, en el del gadolinio, del 59,85%. Esta pérdida de masa corresponde a la desaparición del agua y de los nitratos.

De forma experimental, se ha realizado una Termogravimetría (TG) de los materiales de partida anteriormente mencionados. En la Figura 25 y Figura 26, se muestran los termogramas correspondientes al $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ y de $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, respectivamente.

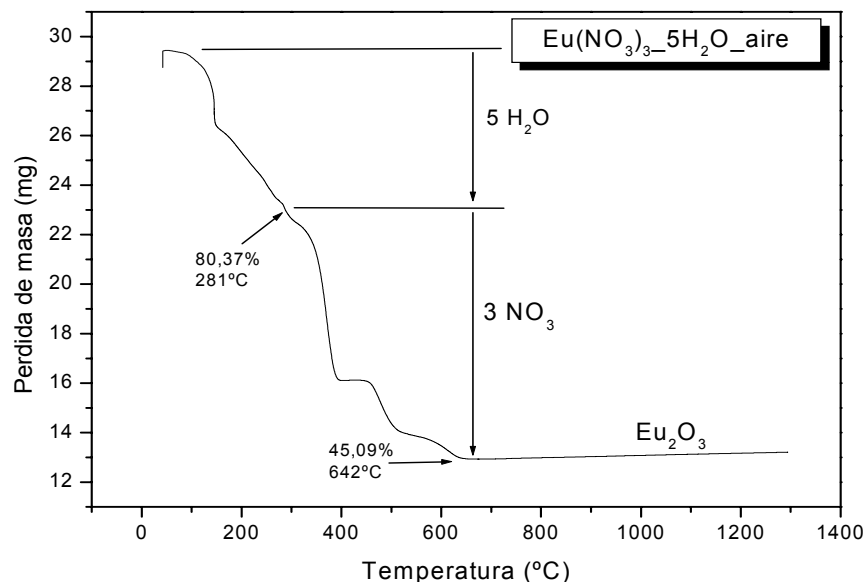


Figura 25. Termograma de $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ en atmósfera de aire

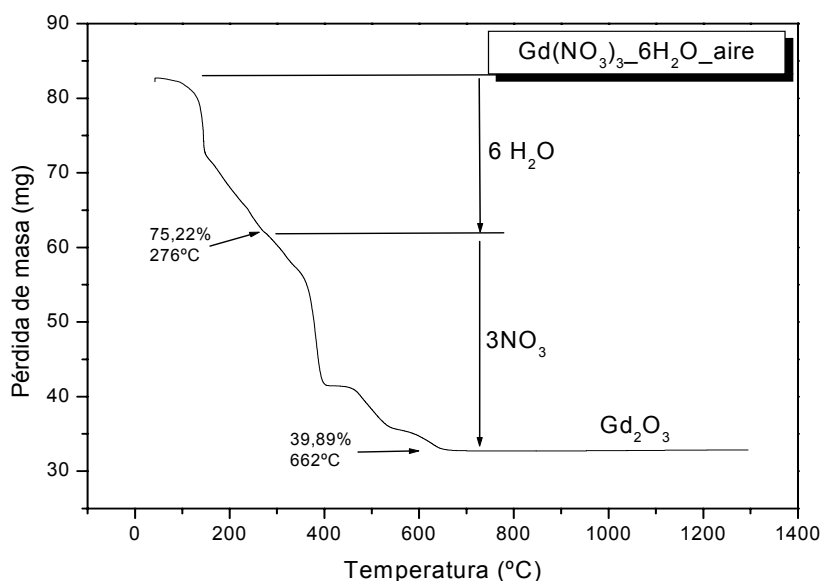


Figura 26. Termograma de $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ en atmósfera de aire

Con la aplicación de la fórmula del factor de gravimetría y la utilización de los termogramas se observa la pérdida de masa de forma teórica y práctica respectivamente. Los resultados obtenidos al realizar los cálculos y valorar la Figura 25 y Figura 26 son los que se muestran en la Tabla 6, donde se observa que la pérdida de masa teórica calculada a partir de la ecuación del factor gravimétrico es bastante similar a la determinada experimentalmente mediante los termogramas, lo que demuestra que los cálculos teóricos se han realizado de manera correcta.

Tabla 6. Comparativa de la pérdida de masa entre el valor teórico y el experimental

	$Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O \rightarrow Eu_2O_3$	$Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O \rightarrow Gd_2O_3$
Pérdida de masa teórica	58,90%	59,85%
Pérdida de masa práctica	57,47%	60,05%

Se emplea la fórmula del factor gravimétrico y se utilizan los termogramas para relacionar la pérdida de masa de los elementos en función de la temperatura que se les aplica. En los termogramas de la Figura 25 y la Figura 26 se observa que según va aumentando la temperatura, lo primero que se pierde es el agua, más tarde los nitratos y, a posteriori, lo único que queda son los óxidos correspondientes de gadolinio y europio. Esta fase de pérdida total de agua y nitratos llega al alcanzarse los $700^{\circ}C$. Esta es la causa por la que el horno de SP no se programa a mayores temperaturas, dado que supondría una pérdida de energía.

Posteriormente, se han caracterizado mediante difracción de rayos X los residuos obtenidos de la termogravimetría realizada y los resultados son los que se muestran en la Figura 27 y la Figura 28. En ellas se muestran cuatro planos hkl principales, los que tienen mayor intensidad relativa. Estos planos (222), (400), (440) y (622) están bien definidos y concuerdan claramente con la ficha 43-1014 la_3 y la ficha 34-0392 la_3 .

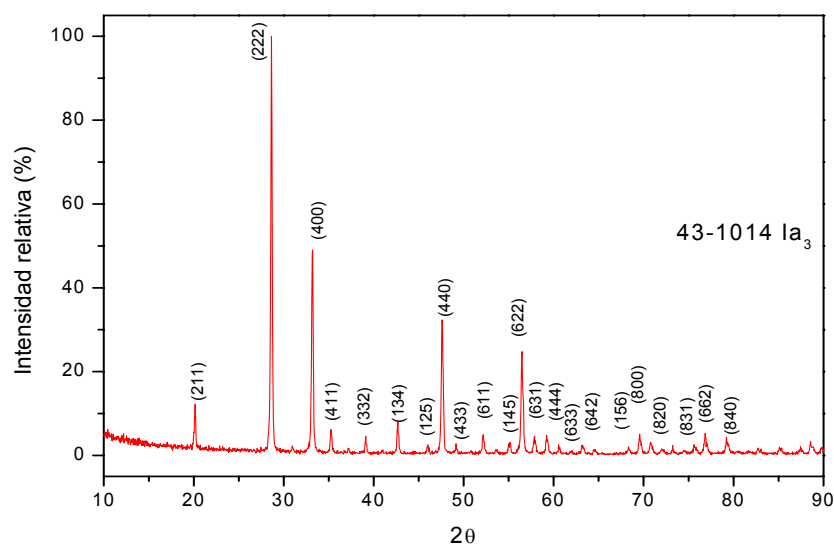


Figura 27. Difractogramas del residuo de TG del reactivo inicial de $Eu(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O$

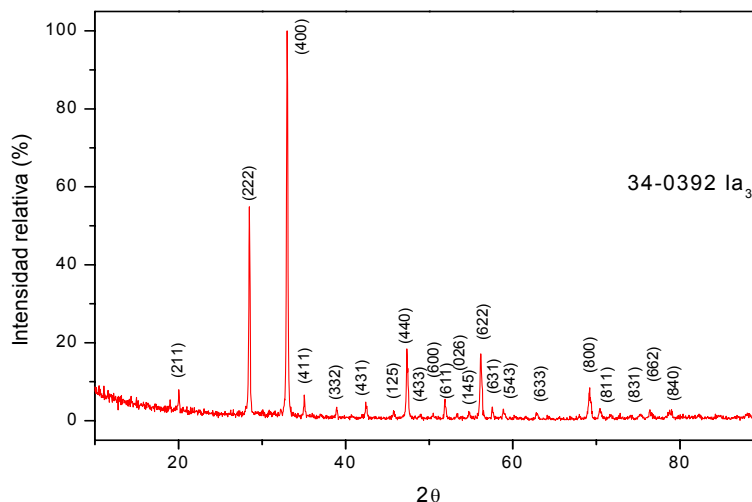


Figura 28. Difractogramas del residuo de TG del reactivo inicial de $Gd(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$

4.2 DISOLUCIÓN PRECURSORA

Para sintetizar las partículas nanoestructuradas mediante el método de spray pyrolysis se ha de elaborar una disolución precursora con una concentración de 0,1 M. En este proyecto se tienen dos disoluciones al 0,1 M; una la disolución del 1% atómico de europio ($Gd_{1,95}Eu_{0,05}(NO_3)_3 \cdot 5,5H_2O$) y la otra la disolución sin dopante ($Gd_2(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$).

El método de spray pyrolysis nos permite tener un control sobre el tamaño de las partículas finales a partir de la disolución precursora, por lo tanto se han realizado una serie de medidas experimentales de diversos parámetros para este fin, como son el pH, la tensión superficial y la densidad. Se han realizado estas medidas para ambas disoluciones como se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7. Medidas experimentales de la disolución precursora

	$Gd_{1,95}Eu_{0,05}(NO_3)_3 \cdot 5,5H_2O$	$Gd_2(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
pH	$2,80 \pm 0,02$	$2,79 \pm 0,02$
Tensión superficial (mN/m)	$50,30 \pm 0,09$	$72,97 \pm 0,05$
Densidad (kg/l)	$1,02 \pm 0,01$	$1,03 \pm 0,01$

A partir de estas muestras experimentales y con las ecuaciones 7 y 8 (apartado 3.3.1) calculamos el tamaño de partícula teórico que obtendremos al final del proceso. Los resultados se observan en la Tabla 8. Puede verse que el tamaño teórico de partícula es mayor en el sistema Gd_2O_3 que en $Gd_{1,95}Eu_{0,05}O_3$.

Tabla 8. Cálculo del tamaño de partícula teórico

	$M_{\text{óxido}}$ (gr/mol)	$M_{\text{precursor}}$ (gr/mol)	$C_{\text{precursor}}$ (gr/dm ³)	$\rho_{\text{óxido}}$ (gr/cm ³)	D_o (nm)	D_p (nm)
$Gd_{1,95}Eu_{0,05}O_3$	362,23	599,24	59,92	7,407	$4,74 \times 10^3$	819
Gd_2O_3	362,37	608,25	60,82	7,407	$5,34 \times 10^3$	922

4.3 PARTICULAS “AS-PREPARED” Y PARTÍCULAS TRATADAS TÉRMICAMENTE

4.3.1 Caracterización estructural de las fases presentes

Se han caracterizado estructuralmente las fases presentes en las muestras “as-prepared” (las muestras iniciales no tratadas térmicamente) y en las muestras tratadas térmicamente del sistema $Gd_{1,95}Eu_{0,05}O_3$ (nn0,25) y del sistema Gd_2O_3 (nn0) a través la técnica DRX. Mediante dicha técnica se ha obtenido un patrón de difracción de rayos X de cada muestra.

En la Figura 29 se muestran los patrones de difracción de las dos muestras “as-prepared”, tanto la que contiene un 1% atómico como la muestra sin dopar. En dicha figura se observa, en ambas muestras “as-prepared”, la existencia de dos fases cristalinas distintas, una fase cúbica con simetría Ia-3 (JPCDS 43-1014) y otra fase cúbica con simetría Fm-3m (fase isoestructural JPCDS 37-1400 ($Gd_2Te_6O_{15}$)). En ambos patrones de difracción se observa que la fase principal es la fase cúbica con simetría Ia-3 (GE=206) y la fase secundaria es la fase cúbica con simetría Fm-3m (GE=225) (véase apartado 1.4.3).

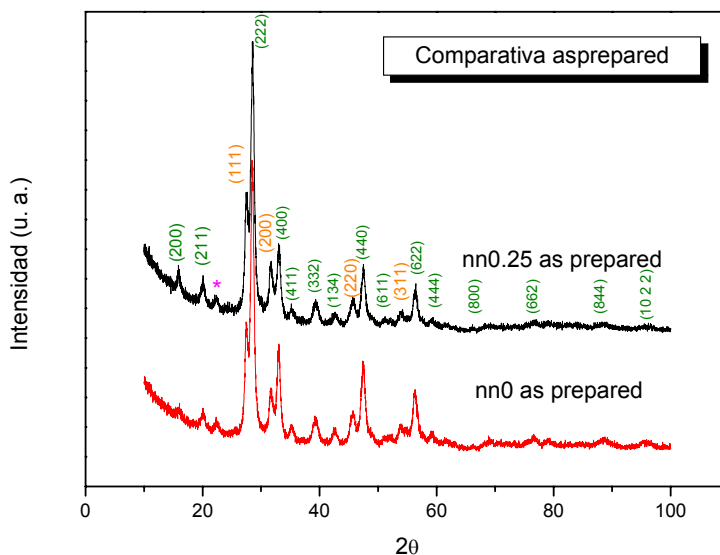


Figura 29. Difractograma de las muestras nn0,25 y nn0 “as-prepared”

Ambas fichas cristalográficas mencionadas anteriormente, corresponden al compuesto Gd_2O_3 con estructura cúbica. En la Tabla 9 y Tabla 10, se observa un ligero desplazamiento a valores menores de 2θ en la muestra nn0,25 con respecto a los valores correspondientes de la ficha cristalográfica debido al mayor radio atómico del europio frente al gadolinio (Gd^{3+} : 2.54Å; Eu^{3+} : 2.56Å). En la muestra nn0, el desplazamiento a valores menores de 2θ , es debido a que las muestras “as-prepared”

presentan máximos de difracción anchos, debido a la posible presencia de tensiones residuales, y el programa Profit no puede estimar el ángulo con mayor precisión.

En la Tabla 9 se indican los índices de Miller (hkl) característicos de los tres picos más intensos de la fase cúbica de simetría Ia-3 de los patrones de difracción de rayos X de las muestras nn0,25 y nn0.

Tabla 9. Índices de Miller característicos de patrones de difracción de rayos X de las muestras nn0,25 “as-prepared” y nn0 “as-prepared”

	(hkl)		
	(222)	(400)	(440)
nn0,25	28,580	33,000	47,500
nn0	28,440	33,020	47,380
JPCDS 43-1014	28,601	33,143	47,570

En la Tabla 10 se indican los índices de Miller (hkl) característicos de los cuatro picos más intensos de la fase cúbica de simetría Fm-3m de los patrones de difracción de rayos X de las muestras nn0,25 y nn0.

Tabla 10. Índices de Miller característicos de patrones de difracción de rayos X de las muestras nn0,25 “as-prepared” y nn0 “as-prepared”

	(hkl)			
	(111)	(200)	(220)	(311)
nn0,25	27,460	31,740	45,640	54,180
nn0	27,460	31,700	45,700	54,020
JPCDS 37-1400	27,512	31,893	45,731	54,211

También se ha analizado por medio de difracción de rayos X las muestras tratadas térmicamente a temperaturas comprendidas entre 800°C y 1200°C de las partículas nn0,25 y nn0. En la Figura 30 y en la Figura 31 se observa una comparativa de los patrones de difracción de rayos X de las muestras tratadas derivadas de las partículas secundarias “as-prepared” nn0,25 y nn0, respectivamente. Los tratamientos térmicos permiten una mayor definición de los máximos de difracción debido a que se produce una cristalización, crecimiento y estabilización de las fases cristalinas más estables.

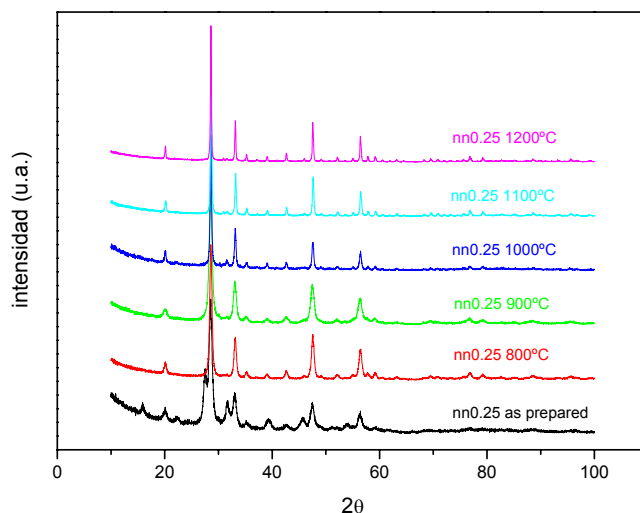


Figura 30. Comparativa de los patrones de difracción de rayos X de la muestra nn0,25 “as-prepared” y las muestras tratadas térmicamente.

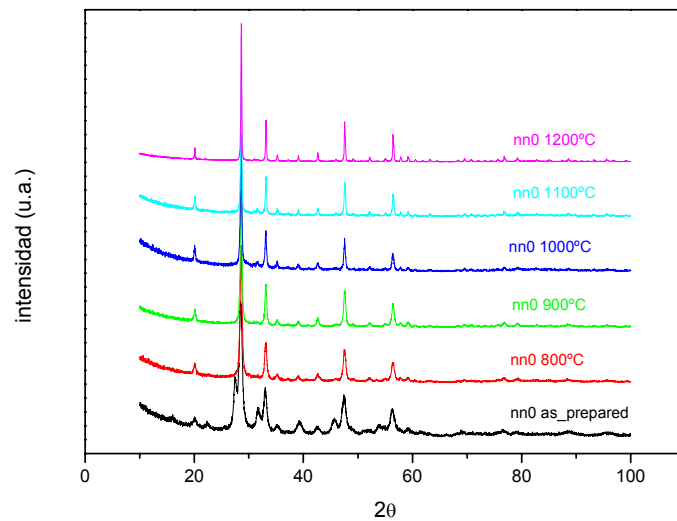


Figura 31. Comparativa de los patrones de difracción de rayos X de la muestra nn0 “as-prepared” y las muestras tratadas térmicamente

En los patrones de difracción de ambas partículas, tanto de nn0,25 como de nn0, se observa que según aumenta la temperatura del tratamiento térmico los máximos de difracción se estrechan, es decir, que el tratamiento térmico estabiliza y aumenta la cristalinidad como se ha mencionado anteriormente.

En la Figura 32 se compara la muestra “as-prepared” nn0,25 con una de las muestras tratadas térmicamente, más concretamente la que ha recibido el tratamiento térmico de 1000°C, dado que a esta temperatura ya encontramos unos máximos de difracción muy estrechos y bien definidos.

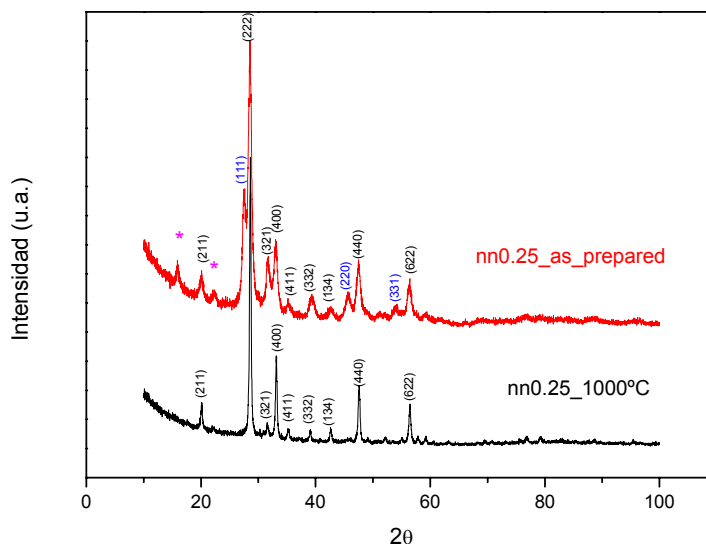


Figura 32. Difractograma de las muestras nn0.25 1000°C y nn0.25 “as-prepared”

Los tratamientos térmicos favorecen la desaparición de la fase cúbica secundaria Fm-3m. Se puede observar la desaparición de dicha fase de una manera más clara en la Figura 32 que compara la muestra “as-prepared” nn0,25 con una de las muestras tratadas térmicamente, más concretamente la que ha recibido el tratamiento térmico de 1000°C. Como se puede observar en la muestra nn0,25 “as-prepared” aparecen las 2 fases cristalinas cúbicas (Fm-3m y Ia-3) mientras que en la muestra tratada térmicamente aparece sólo una fase cristalina (Ia-3). También se observan una serie de picos que no se pueden relacionar con ninguna de las dos fases y que se deben a impurezas existentes en el porta. En la figura se indican estas impurezas con un asterisco.

En la Tabla 11 y en la Tabla 12 se observan los índices de Miller (hkl) característicos de los tres picos más intensos de los patrones de difracción de rayos X de las muestras nn0,25 y de las muestras nn0, respectivamente.

Tabla 11. Índices de Miller característicos de patrones de difracción de Rayos X de las muestras nn0,25 de la fase cúbica con simetría Ia-3

	(hkl)		
nn0,25	(222)	(400)	(440)
"as-prepared"	28,538	33,271	47,470
800°C	28,587	33,115	47,544
900°C	28,586	33,115	47,544
1000°C	28,613	33,149	47,590
1100°C	28,646	33,187	47,607
1200°C	28,596	33,133	47,556
JPCDS 43-1014	28,601	33,143	47,570

Tabla 12. Índices de Miller característicos de patrones de difracción de Rayos X de las muestras nn0 de la fase cúbica con simetría Ia-3.

	(hkl)		
nn0	(222)	(400)	(440)
"as-prepared"	28,440	33,020	47,380
800°C	28,600	33,120	47,480
900°C	28,600	33,160	47,560
1000°C	28,580	33,140	47,540
1100°C	28,620	33,140	47,560
1200°C	28,620	33,160	47,560
JPCDS 43-1014	28,601	33,143	47,570

En las partículas nn0,25 se puede apreciar un desplazamiento de los picos hacia 2θ mayores desde la muestra tratada a 700°C hasta la muestra tratada a 1100°C. A 1200°C se produce el efecto contrario y los picos se desplazan hacia valores inferiores a 2θ . En las partículas nn0 se puede apreciar un desplazamiento de los picos hacia 2θ

mayores desde la muestra tratada a 700°C hasta la muestra tratada a 1200°C. Se deduce de este comportamiento que en las partículas nn0,25 entre 700°C y 1100°C la red cristalina se contrae para conseguir un estado de mayor equilibrio, mientras que a 1200°C la red cristalina se expande por la posible formación de otras fases cristalinas de simetría monoclinica en la cual las nuevas uniones entre las partículas provocarán esta expansión. También se deduce que en las partículas nn0 entre 700°C y 1200°C la red cristalina se contrae. Por lo tanto, se puede concluir que en las partículas nn0 para la formación de otra fase cristalina de simetría monoclinica es necesaria mayor temperatura que para las partículas nn0,25.

4.3.2 Caracterización gravimétrica de las partículas “as-prepared”

Se ha realizado también el estudio del comportamiento térmico de las partículas “as-prepared”, tanto de la muestra nn0,25 como de la muestra nn0. Este estudio servirá como herramienta para comprobar si se produce descomposición térmica de las partículas “as-prepared”.

En la Figura 33 se muestra el termograma de las partículas “as-prepared” $Gd_{1,95}Eu_{0,05}O_3$. En dicho termograma se observa un ligero aumento de peso hasta los 70,82°C debido a la evaporación de solventes orgánicos volátiles. Posteriormente disminuye el peso de una manera acusada debido a la oxidación de compuestos orgánicos hasta una temperatura de 374°C. A partir de temperaturas mayores de 374°C, se observa una menor disminución del peso debido a la cristalización del material.

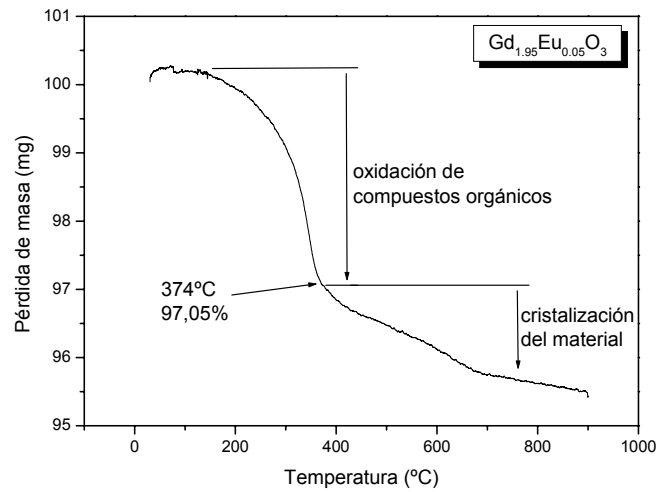


Figura 33. Termograma de $Gd_{1.95}Eu_{0.05}O_3$ en atmósfera de nitrógeno

En la Figura 34 se muestra el termograma de las partículas “as-prepared” Gd_2O_3 . En dicho termograma se vuelve a observar un aumento de peso hasta los 197,65°C. Posteriormente disminuye el peso de una manera acusada como en el termograma anterior hasta una temperatura de 424,51°C debido a la oxidación de compuestos orgánicos. A partir de temperaturas mayores de 424,51°C, se observa una menor disminución del peso debido a la cristalización del material.

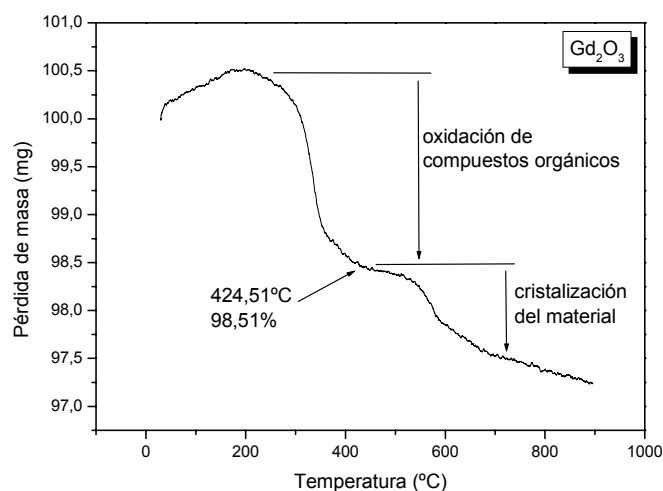


Figura 34. Termograma de Gd_2O_3 en atmósfera de nitrógeno

4.3.3 Tamaño de dominio cristalino

A partir de la ecuación de Scherrer y de los patrones de difracción de rayos X, utilizando el programa Profit, calculamos el tamaño de dominio cristalino (TDC) de las partículas “as-prepared” y de las tratadas térmicamente, tanto de nn0,25 como de nn0. En la Figura 35 y Figura 36 se muestra la comparativa del tamaño de dominio cristalino considerando los tres planos más intensos de la fase cúbica de simetría Ia-3. En las partículas “as-prepared” de ambas muestras existe también una fase Fm-3m y sus tamaños son de 11,98 Å en la muestra nn0 y de 14,72 Å en la muestra nn0,25. En ambos gráficos se observa que al aumentar la temperatura de los tratamientos térmicos se produce un aumento del TDC. La causa es una mayor ordenación de los átomos dentro de la red cristalina al aumentar la temperatura.

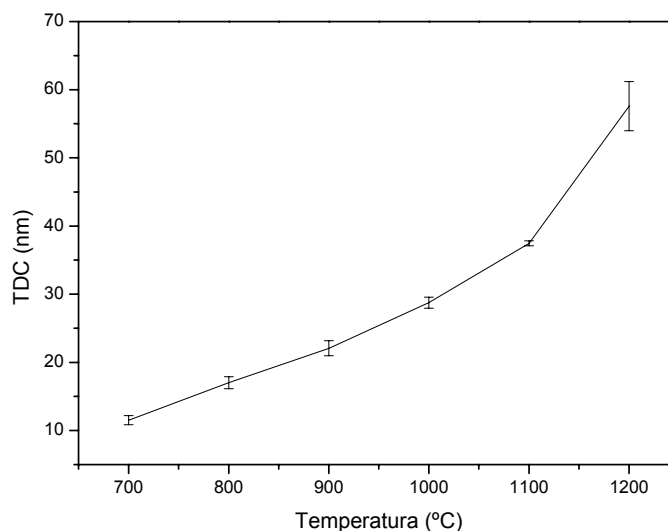


Figura 35. Variación del tamaño de dominio cristalino (Å) en las muestras nn0,25 determinado mediante la fórmula de Scherrer considerando los tres planos de difracción más intensos

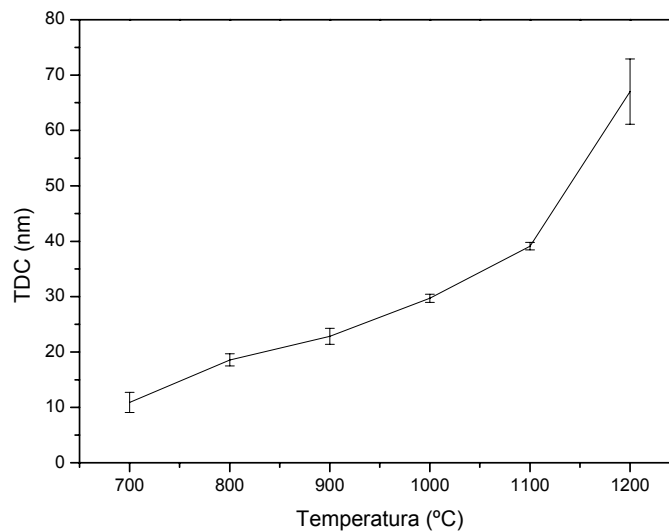


Figura 36. Variación del tamaño de dominio cristalino (Å) en las muestras nn0 determinado mediante la fórmula de Scherrer considerando los tres planos de difracción más intensos

4.3.4 Caracterización morfológica y semicuantitativa

Se ha realizado un estudio morfológico y semicuantitativo mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido de las muestras “as-prepared” y la de las muestras tratadas térmicamente.

En la Figura 37 se muestra la microscopía electrónica de barrido realizada a la muestra nn0,25 “as-prepared” en electrones secundarios a varios aumentos (10.000x, 20.000x, 50.000x y 65.000x). En ella se observa que las partículas obtenidas presentan una morfología esférica, sin la existencia de cuellos de sinterización. También se puede ver que no existen partículas aglomeradas. Además, se percibe una heterogeneidad respecto al tamaño, observándose tres tamaños diferenciados. Las partículas pequeñas e intermedias son las que se encuentran en mayor proporción.

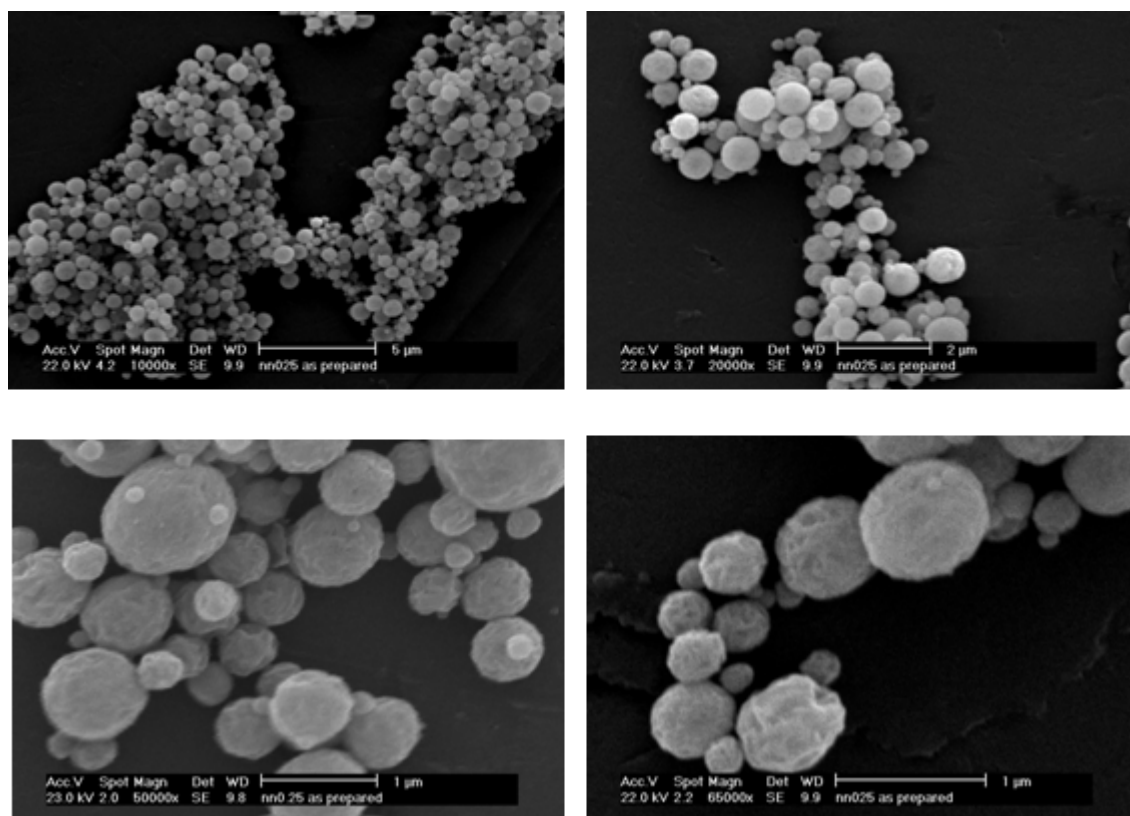


Figura 37. Microscopía de las partículas nanoestructuradas de $Gd_{1.95}Eu_{0.05}O_3$ (nn0,25) "as-prepared"

En la Figura 38 se observan las muestras nn0 "as-prepared" mediante el microscopio electrónico de barrido a varios aumentos (10.000x, 20.000x, 50.000x y 65.000x). En ellas se observa que no existen partículas aglomeradas, presentan morfología esférica y no presentan cuellos de sinterización. Se aprecia la rugosidad de las partículas nanoestructuradas. Esta rugosidad se produce por la descomposición de los nanocristales de sal existentes. Esto último se debe al menor volumen específico de la fase inorgánica en relación a la sal [2].

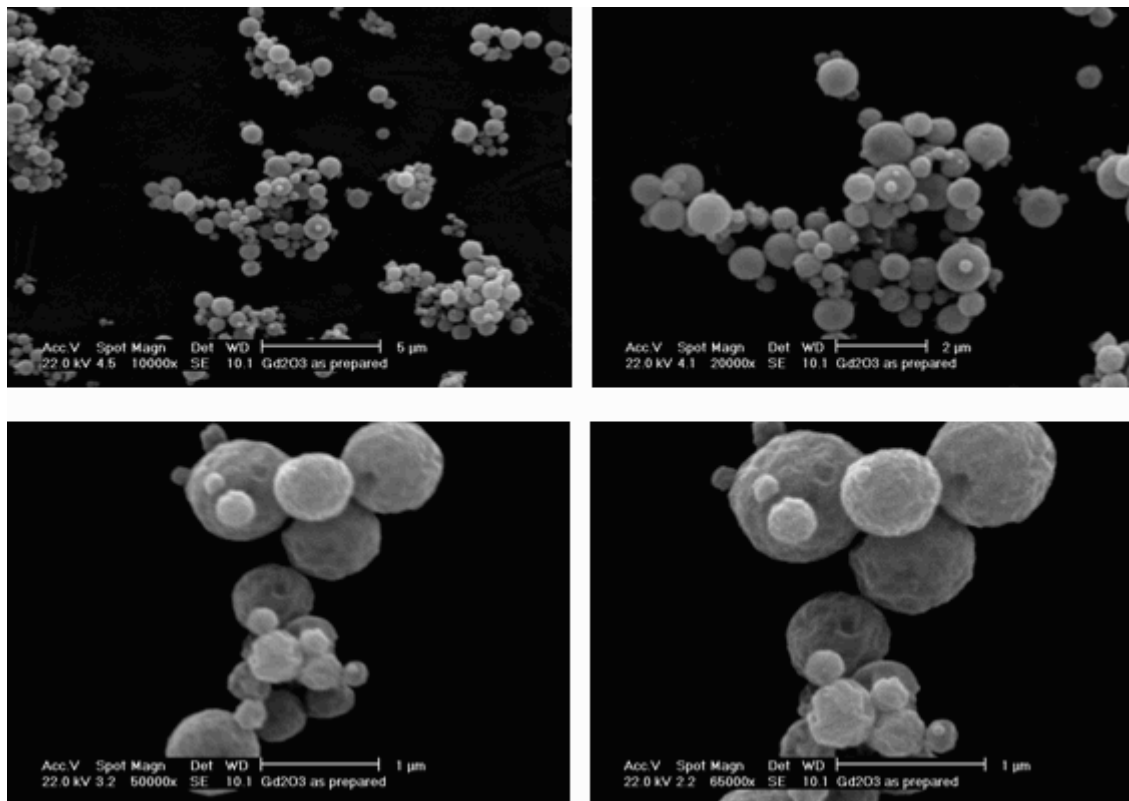


Figura 38. Microscopía de las partículas nanoestructuradas de Gd_2O_3 (nn0) “as-prepared”

La superficie rugosa que presentan las partículas “as-prepared” de ambas muestras es un inconveniente para el desarrollo del trabajo, dado que cuanto mayor rugosidad presenta la partícula, mayor será la superficie de contacto entre dos partículas y mayor será la posibilidad de que se aglomeren. Sin embargo, y a pesar de esta rugosidad de las partículas, el proceso de aglomeración no se aprecia hasta que se aplica un tratamiento térmico a altas temperaturas, como se verá más adelante.

En la Figura 39 se muestra la microscopía electrónica de barrido realizada a la muestra nn0,25 a $900^{\circ}C$ en electrones secundarios a varios aumentos (10.000x, 20.000x, 50.000x y 65.000x). Se observa que las partículas obtenidas presentan una morfología esférica, sin la existencia de cuellos de sinterización, sin partículas aglomeradas, se percibe una heterogeneidad respecto al tamaño y superficie rugosa.

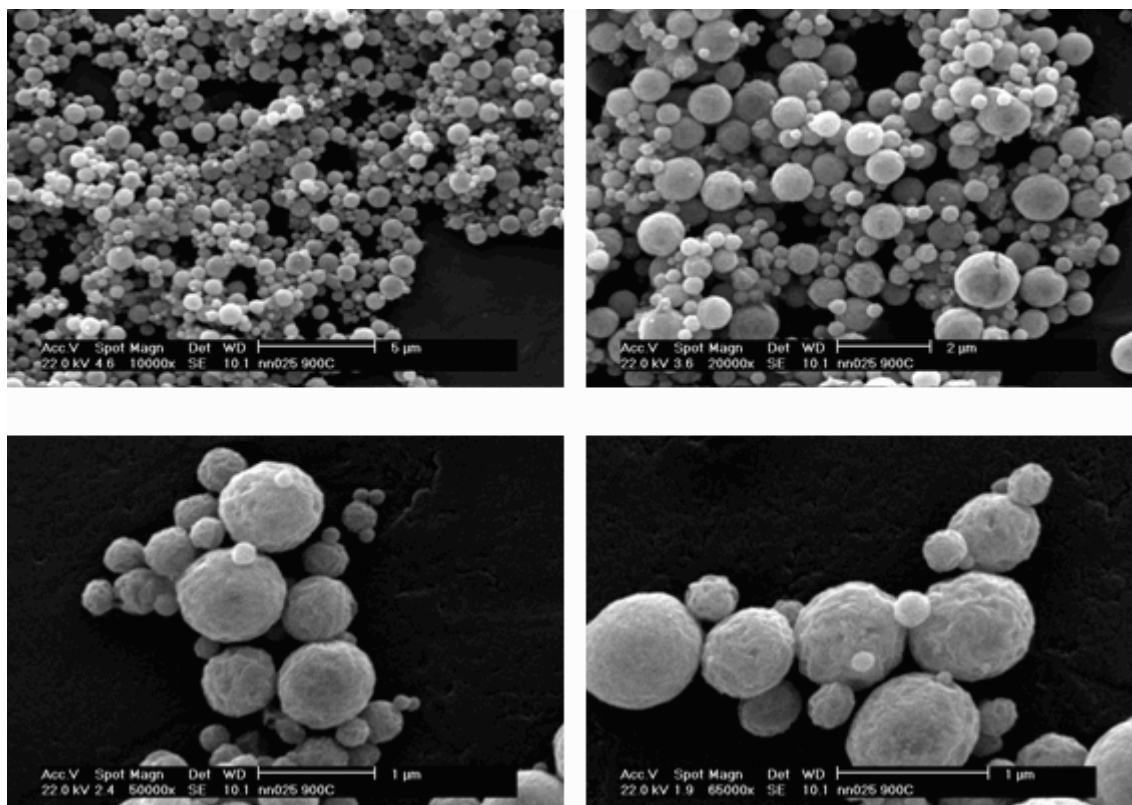


Figura 39. Microscopía de las partículas nanoestructuradas de $Gd_2Eu_{1.95}O_3$ (nn0,25) a 900 °C

En la Figura 40 se muestra la microscopía electrónica de barrido realizada a la muestra nn0,25 a 900°C en electrones secundarios a varios aumentos (10.000x, 20.000x, 50.000x y 65.000x). Se observa que las partículas obtenidas presentan una morfología esférica, sin la existencia de cuellos de sinterización, sin partículas aglomeradas, se percibe una heterogeneidad respecto al tamaño y superficie rugosa.

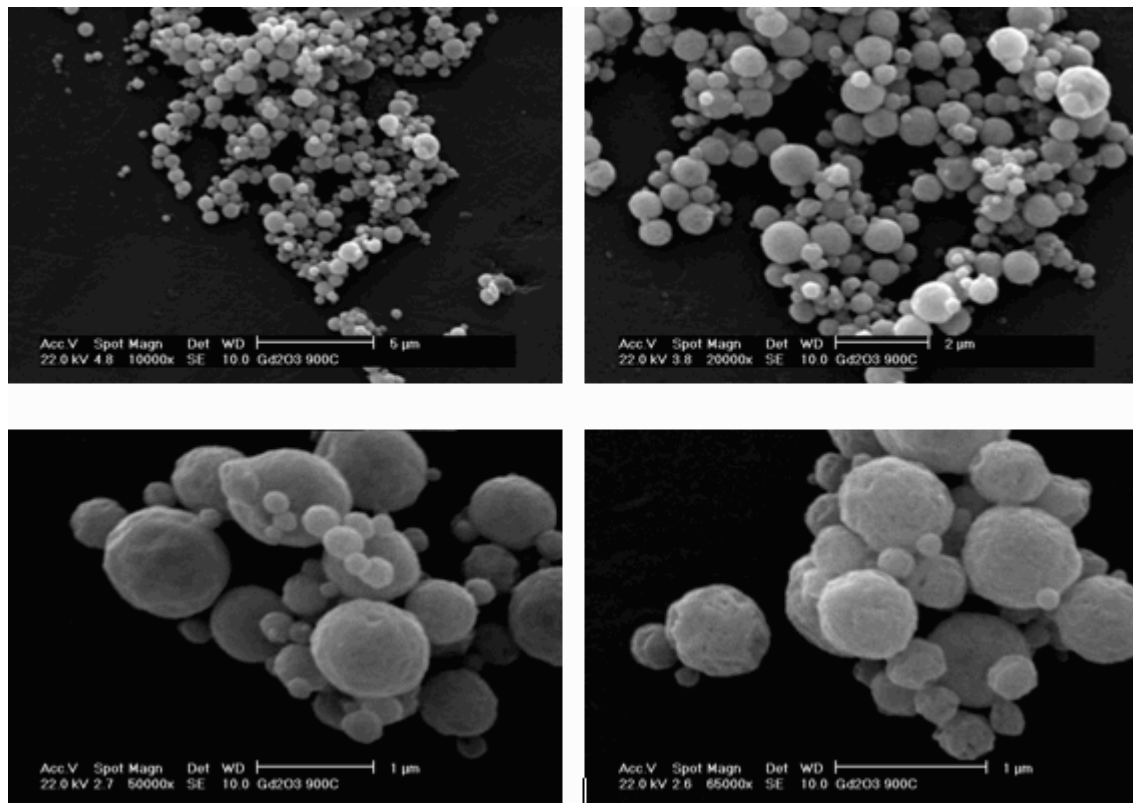


Figura 40. Microscopía de las partículas nanoestructuradas de Gd_2O_3 (nn0) a 900 °C

En la Figura 41 se observan las muestras nn0,25 a una temperatura de 1000°C mediante el microscopio electrónico de barrido a varios aumentos (10.000x, 20.000x, 50.000x y 65.000x). En ellas se empieza a observar una ligera aglomeración, manteniendo todavía la misma morfología esférica anterior (aunque comienza a notarse una sutil degeneración de la superficie), sin presentar aún cuellos de sinterización.

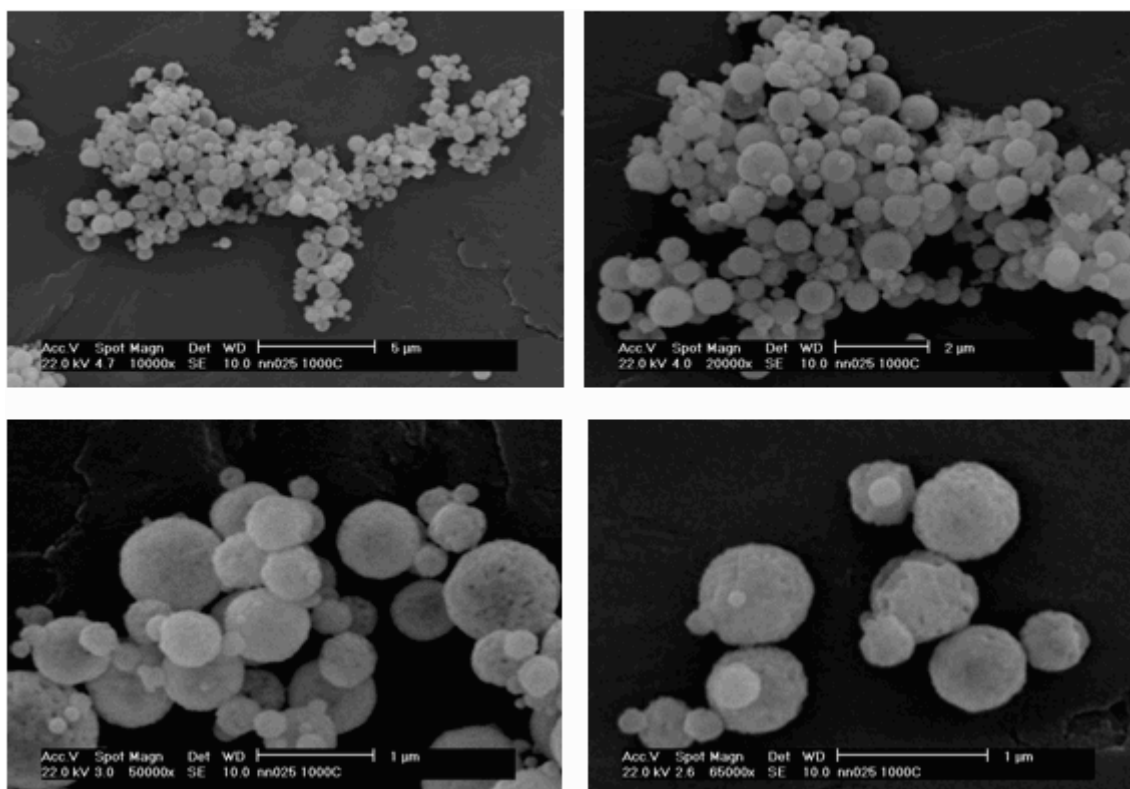


Figura 41. Microscopía de las partículas nanoestructuradas de $Gd_2Eu_{1,95}O_3$ (nn0,25) a 1000 °C

En la Figura 42 se observan las muestras nn0 a una temperatura de 1000°C mediante el microscopio electrónico de barrido a varios aumentos (10.000x, 20.000x, 50.000x y 65.000x). En éstas se observa el mismo comienzo de aglomeración y degeneración de la superficie esférica de la muestra nn0,25 y tampoco presentan cuellos de sinterización.

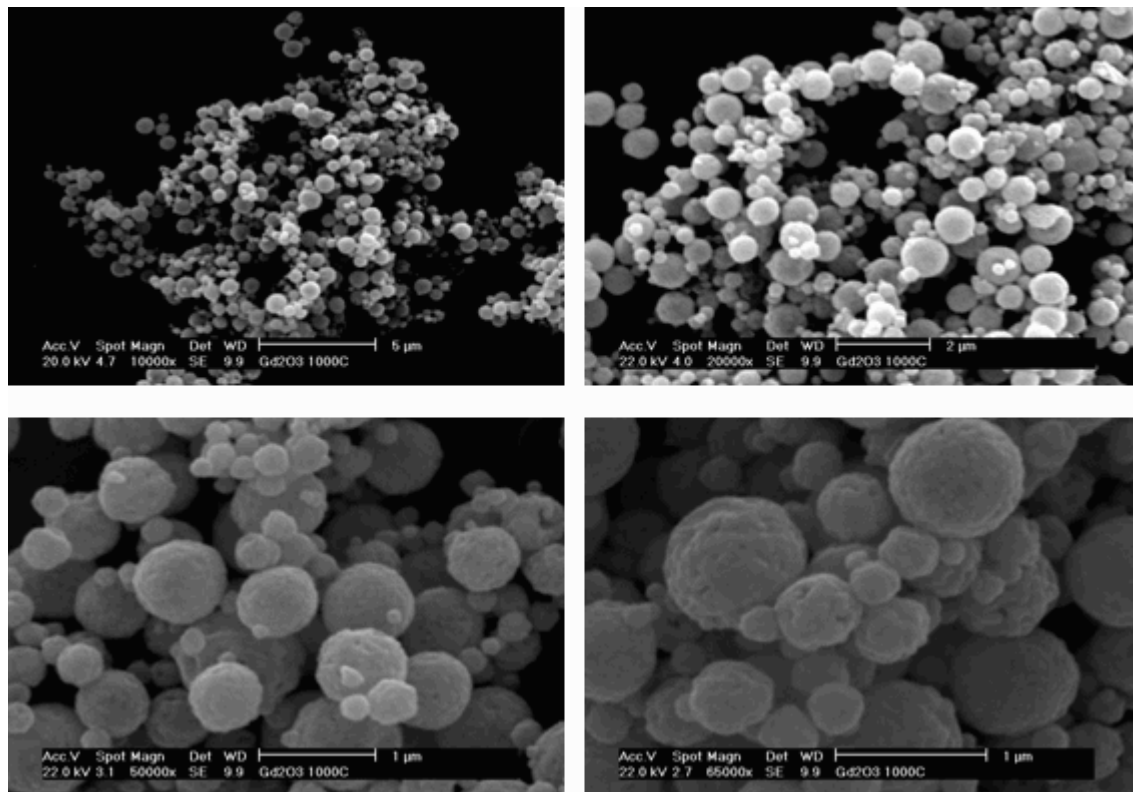


Figura 42. Microscopía de las partículas nanoestructuradas de Gd_2O_3 (nn0) a 1000 °C

Se va observando que la rugosidad que presentan las partículas es independiente del contenido del elemento dopante y de la temperatura del tratamiento térmico posterior.

En la Figura 43 se observan las muestras nn0,25 a una temperatura de 1200°C mediante el microscopio electrónico de barrido a varios aumentos (10.000x, 20.000x, 50.000x y 65.000x). En éstas se observa una degeneración clara de la superficie de las partículas, así como la formación de aglomerados. Del mismo modo, también se forman cuellos de sinterización. Esto es debido a los procesos de colisión y aglomeración producidos en la etapa de sinterización. Es decir, en tratamientos térmicos a partir de 1200°C empieza a producirse el proceso de sinterización, aspecto que no interesa dado que las propiedades buscadas cambian drásticamente.

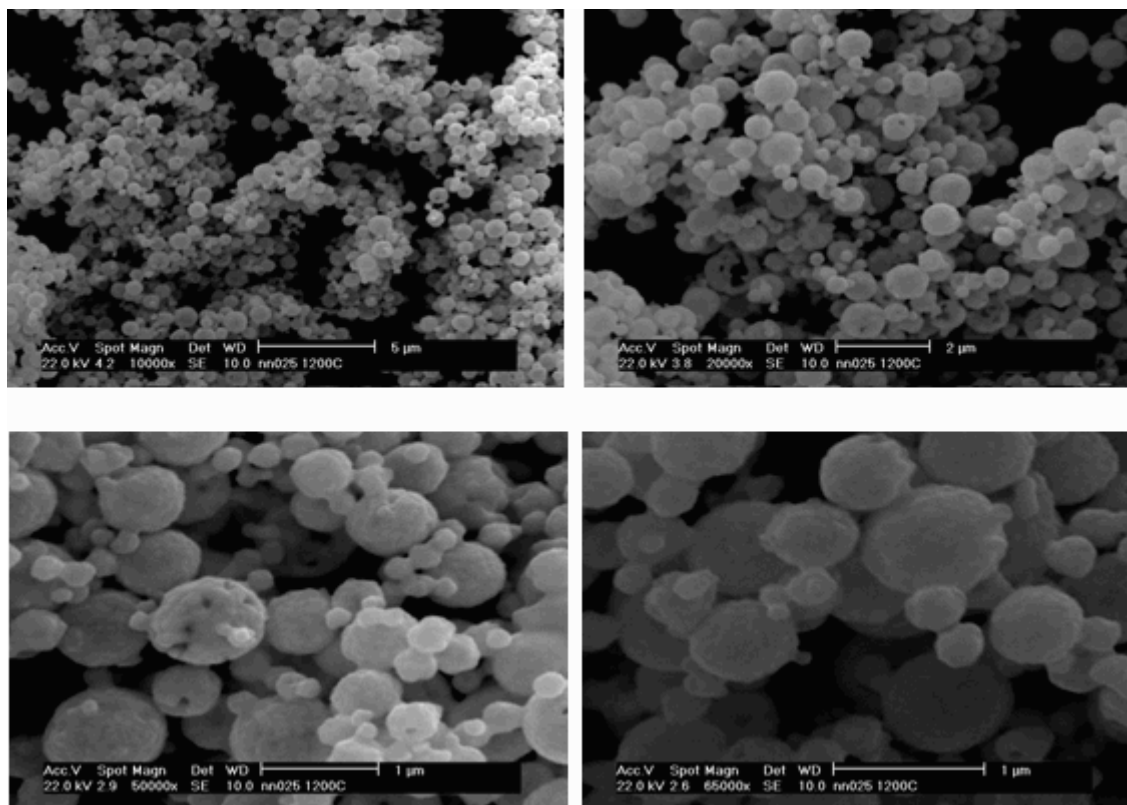


Figura 43. Microscopía de las partículas nanoestructuradas de $Gd_2Eu_{1,95}O_3$ (nn0,25) a 1200 °C

En la Figura 44 se observan las muestras nn0 a una temperatura de 1200°C mediante el microscopio electrónico de barrido a varios aumentos (10.000x, 20.000x, 50.000x y 65.000x). En éstas pueden verse las mismas propiedades (aglomeración, degeneración de la superficie y formación de cuellos de sinterización) que en las muestras nn0,25.

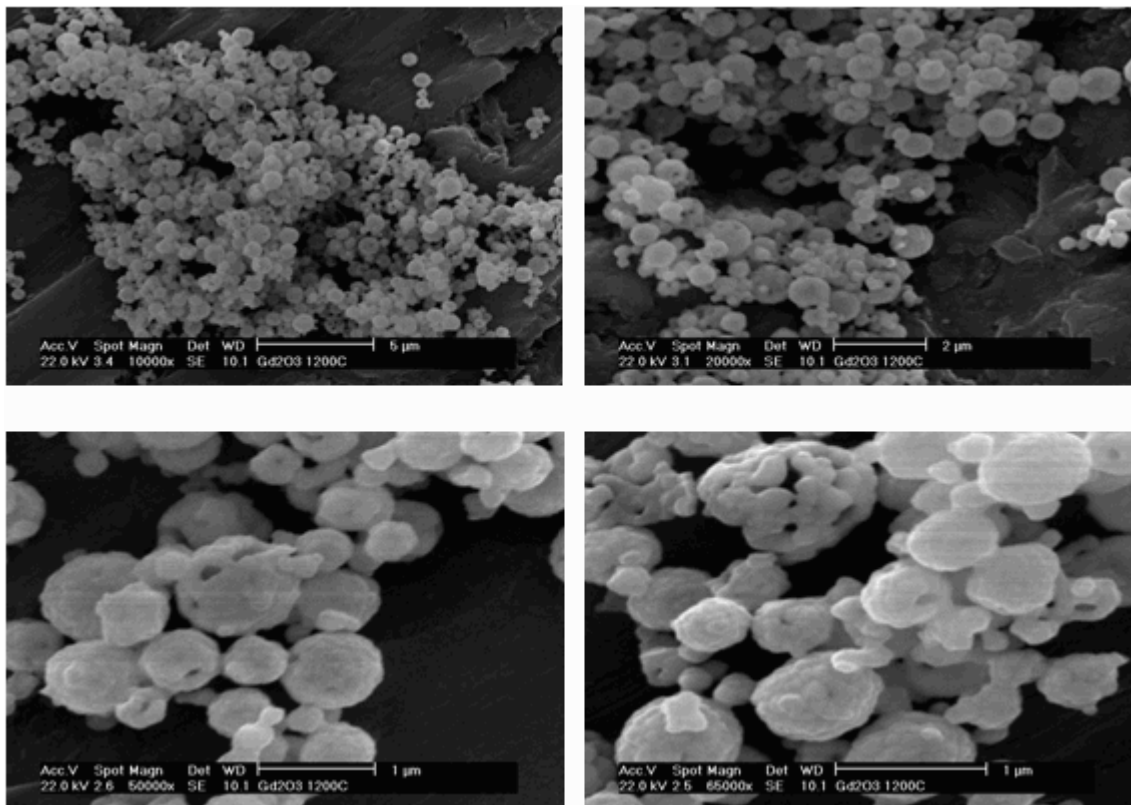


Figura 44. Microscopía de las partículas nanoestructuradas de Gd_2O_3 (nn0) a 1200 °C

También se ha realizado el estudio de la composición de la muestra mediante el programa EDAX. Con este programa se ha semicuantificado la concentración de europio y gadolinio. Se puede ver un ejemplo de ello en la Figura 45. Para la realización de este estudio se han tomado medidas de varias zonas de la muestra, se han realizado análisis de cada zona y posteriormente se ha calculado la media y la desviación típica del At %.

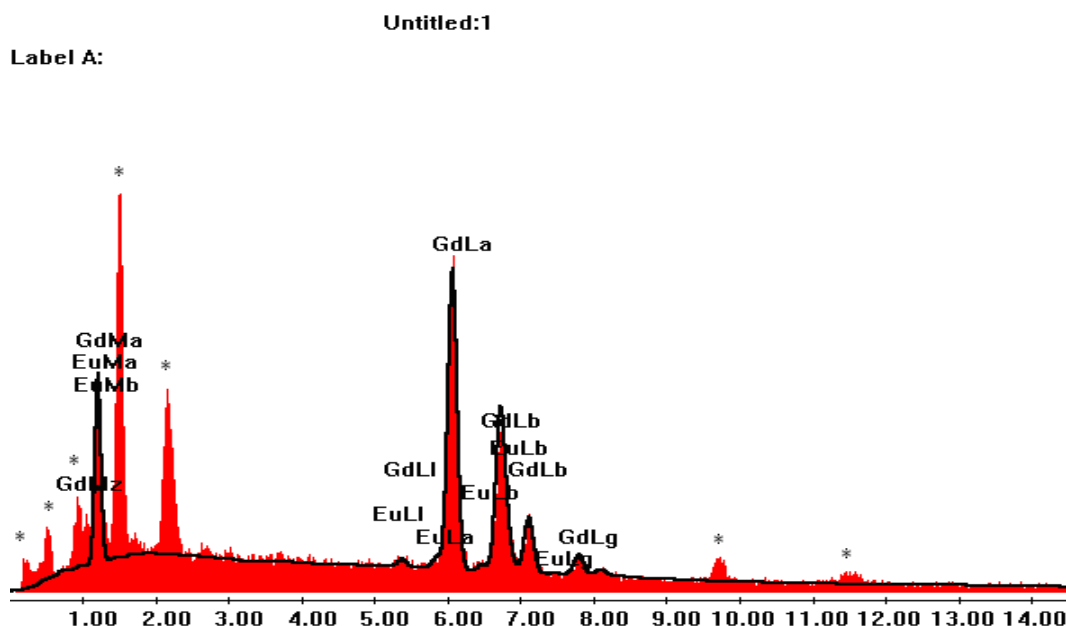


Figura 45. Espectro EDS de nn0.25-"as-prepared"

Se observan picos no identificados (*) que corresponden al aluminio del portamuestras y al oro utilizado como recubrimiento de la muestra para que conduzca.

Con este análisis semicuantitativo, se observa una correlación entre el tanto por ciento atómico de nn0,25 y de nn0. Tras todo esto se concluye la homogeneidad de la muestra. También podemos concluir que al desaparecer el europio como dopante disminuye la media aritmética en el gadolinio y aumenta en el caso del oxígeno.

Se ha calculado la media y la desviación típica del At %, como se muestra en la Tabla 13

Tabla 13. Comparativa del análisis semicuantitativo de nn0.25 y nn0 “as-prepared” mediante MEB-EDAX

		At % (nn0,25)	At % (nn0)
“as-prepared”	EuL	1,52±0,02	-
	GdL	44,63±4	41,76±0,28
	O K	53,84±4	58,23±0,28
900°C	EuL	2,04±0,40	-
	GdL	44,30±3	41,12±1
	O K	53,66±4	58,88±1
1000°C	EuL	2,25±0,22	-
	GdL	56,13±8	54,65±6
	O K	41,61±8	45,34±6
1200°C	EuL	2,45±0,43	-
	GdL	52,41±0,70	49,69±2
	O K	45,13±1	50,30±2

4.3.5 Caracterización estadística.

También se ha procedido a realizar un estudio estadístico de los tamaños de las distintas muestras tomando 40 medidas de cada muestra estudiada a una determinada temperatura (por ejemplo 40 medidas de nn0 a 900°C, 40 medidas de nn0,25 a 900°C, 40 medidas de nn0 a 1000°C, etc). La medida realizada se ha efectuado eligiendo aleatoriamente diferentes áreas de la superficie y diferentes puntos de medida en microscopías tomadas a los mismos aumentos.

En la Figura 46 se muestra el rango de tamaños de las partículas nn0 de la muestra “as-prepared” y de sus correspondientes tratamientos térmicos. Y en la Figura 47 se muestra el rango de tamaños de las partículas nn0,25 de la muestra “as-prepared” y de varios de los tratamientos térmicos aplicados.

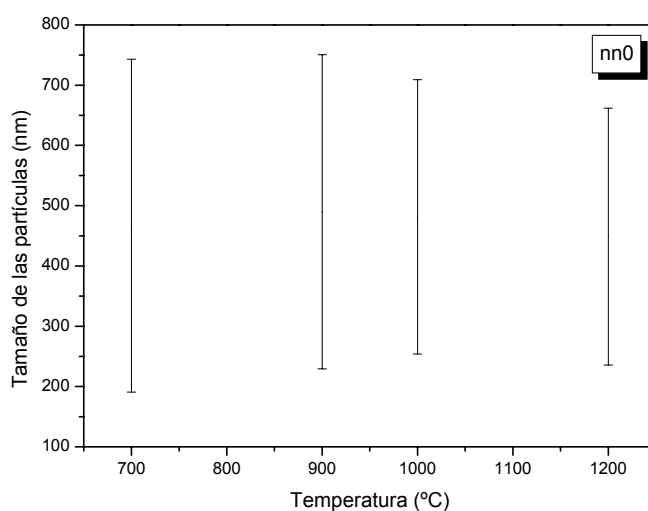


Figura 46. Rango de tamaños de las partículas “as-prepared” y los tratamientos térmicos de las muestras nn0

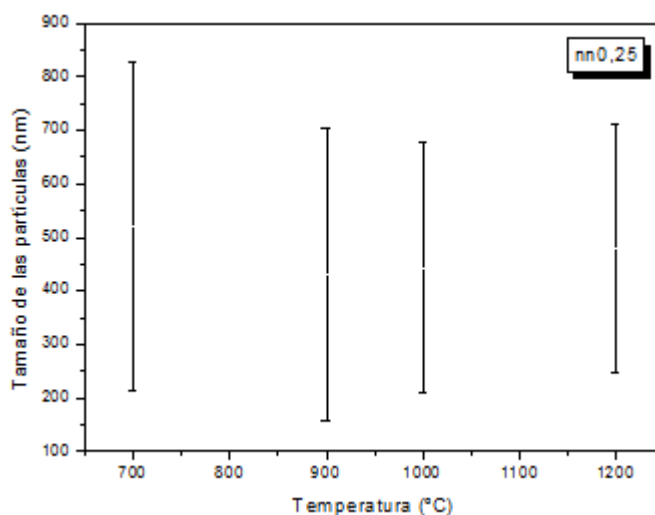


Figura 47. Rango de tamaños de las partículas “as-prepared” y los tratamientos térmicos de las muestras nn0,25

En las muestras nn0 puede observarse que el aumento de la temperatura provoca una disminución del tamaño de dominio cristalino. En las muestras nn0,25, por el contrario, se observa que al aumentar la temperatura aumenta el tamaño de dominio cristalino. Otro detalle importante a destacar es que estas tendencias indicadas corresponden a las muestras tratadas térmicamente, puesto que las muestras “as-prepared” no muestran esta tendencia. En resumen, en las muestras dopadas con europio (en este caso al 1%) el aumento en la temperaturas conlleva también un aumento del tamaño de dominio cristalino, mientras que en las muestras sin dopar conlleva una disminución del tamaño de dominio cristalino.

$$\begin{aligned} \text{Dopadas} &\Rightarrow \uparrow \text{temperatura} \Rightarrow \uparrow TDC \\ \text{Sin_dopar} &\Rightarrow \uparrow \text{temperatura} \Rightarrow \downarrow TDC \end{aligned}$$

Otro aspecto a destacar, es que la distribución del tamaño de partícula presenta cierta heterogeneidad. Esto puede verse en la elevada desviación típica, lo cual supone un resultado poco favorable para el estudio. Para solucionar este problema se debería haber utilizado un atomizador con mayor frecuencia, con el que se habrían obtenido tamaños de partículas finales menores y más homogéneos. Dicho esto, también cabe destacar que se percibe que el aumento de temperatura produce una disminución de esta elevada desviación típica, lo que provoca un ligero aumento de la homogeneidad de la muestra.

$$\uparrow \text{temperatura} \Rightarrow \downarrow \text{desviación_típica} \Rightarrow \downarrow \text{heterogeneidad}$$

5 ANEXO: CÁLCULO TEÓRICO DEL POTENCIAL DEL PRECIPITADOR ELECTROSTÁTICO

Se pretende realizar el estudio teórico del potencial que se debería aplicar entre los polos de un precipitador electrostático tubular. Este precipitador tendrá su polo positivo (tierra) en las paredes del tubo y su polo negativo a lo largo del centro de dicho tubo. El precipitador estará situado en una corriente de aire con un caudal de 1,5 l/min. El tubo posee un radio de 2,5 cm. El primer paso es obtener la velocidad del flujo de gas que circula dentro del tubo con estos dos datos y la siguiente fórmula:

$$v = \frac{Q}{A} \quad (\text{ec. 17})$$

donde:

Q : caudal.

A : área de la sección transversal.

v : velocidad del flujo de gas.

Tras estos cálculos, obtenemos un valor de $1,96 \times 10^{-3}$ m/s de velocidad de flujo del gas. Averiguaremos la presión que existe en nuestro fluido con dicha velocidad y la ecuación de Bernoulli:

$$\frac{v^2 \rho}{2} + P + \rho g z = cte \quad (\text{ec. 18})$$

donde:

v : velocidad del fluido en la sección considerada.

g : aceleración gravitatoria.

z : altura en la dirección de la gravedad desde una cota de referencia.

P : presión a lo largo de la línea de corriente.

ρ : densidad del fluido.

Dentro de la ecuación de Bernoulli podemos diferenciar la presión estática y la presión dinámica. La componente relativa a la altura de la presión estática es despreciada debido a que el tubo está colocado en horizontal. La presión dinámica nos da un valor de $2,3 \times 10^{-6}$. Consideraremos que la densidad del gas es la densidad del aire a una temperatura de 20°C , es decir, $1,2 \text{ kg/m}^3$. En nuestro caso, la densidad del aire es mucho más pequeña debido a que tenemos una alta temperatura que, en base a la ley de los gases ideales, nos indica que la densidad disminuirá, así que utilizamos este valor dado que es el límite superior. El valor de presión dinámica anteriormente citado es mucho más pequeño que la presión atmosférica, con lo que es despreciado. Por lo tanto podemos concluir que la presión en nuestro fluido es aproximadamente la presión atmosférica (1 atm). Con este valor de presión y teniendo en cuenta que el horno se encuentra a una temperatura de 973 K, utilizando la fórmula de la fuerza campo centelleante (ec. 4, ver apartado 1.5.2) obtenemos el valor máximo del campo que podemos aplicar sin que salte la chispa. Dicho valor será 77,378 KV/m.

Tras esto, calculamos la densidad relativa del aire referida a 1 atm y 20°C con la siguiente fórmula:

$$d_r = \frac{\rho}{\rho_0} \quad (\text{ec. 19})$$

donde:

d_r : densidad relativa del gas.

ρ : densidad del gas a 1 atm y 20°C.

ρ_0 : densidad del gas a 1 atm y 0°C.

Obtenido este valor (que resulta 0,928), podemos integrarlo en la fórmula del campo de formación de la corona en la superficie del alambre (ec. 1, ver apartado 1.5.2).

Dado que la mejor recolección ocurre cuando está presente el mayor campo eléctrico (lo cual corresponde aproximadamente con el voltaje más alto en los electrodos), utilizaremos en dicha fórmula como campo de formación de la corona el del campo centelleante, que es el valor máximo al que podemos aproximarnos sin que salte la chispa. Con todos estos datos en la fórmula del campo de formación de la corona referida anteriormente (ec. 2), obtendremos el valor del radio del alambre (electrodo negativo). Este valor resulta $0,88 \times 10^{-3}$ m.

Finalmente, utilizando la fórmula del voltaje de formación de la corona (ver apartado 1.5.2) con los datos necesarios calculados anteriormente, obtenemos un voltaje de 227,89 V.



6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C.P. Poole; F.J. Owens, *“Introducción a la nanotecnología”*, Editorial Reverté, 2007.
- [2] L.S. Gómez Villaba, *“Síntesis y caracterización de óxidos nanoestructurados de Gadolinio e Ytrio dopados con Europio obtenidos mediante el método de spray pyrolysis”*, 2008.
- [3] D. Vollarth, *“Nanomaterials”*, Ed. Wiley- Vch, 2008.
- [4] L. Núñez Martín, *“Nanopartículas de oro y campos de alta frecuencia”*, NanoMagnet Madrid, 2006.
- [5] A. Weinstock; L. Fraigi; C. Moina, *“Síntesis y propiedades catalíticas de nanopartículas metálicas: aplicación a sensores de gases”*, 5ª Jornada de desarrollo e innovación, Instituto Nacional de Tecnología Industrial, 2004.
- [6] I. Mena Pardos, *“Síntesis y caracterización de partículas nanoestructuradas del sistema $Gd_{2-x}Eu_xO_3$ con un porcentaje atómico de 1% y 2% en europio”*, 2009.
- [7] S. Guzmán; M.E. Rabanal; F. Velasco; J.M. Torralba; J.M. Jiménez, *“Influencia de las condiciones de molienda mecánica en diferentes tipos de coques de petróleo”*, Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio, (**45**), 2006.
- [8] K. Okuyama; I. Wuled Lenggoro, *“Prepared of nanoparticles via spray route”*, Chemical Engineering Science (**58**, 537-547), 2003.
- [9] S. Che, O. Sakurai, K. Shinozaki, N. Mizutani, *“Particle structure control through intraparticle reacciones by spray pyrolysis”*, Journal of Aerosol Science [3], (271-278), 1998.
- [10] G.L. Messing; Shi-Chang Z.; G.V. Jayanthi, *“Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis”*, Journal American Society (**76**, 2707-26), 1993.

- [11] http://es.wikipedia.org/wiki/Precipitadores_electrostaticos
- [12] O. Hyun-Cheol; K. Sang-Soo, *"On the particle size distributions by flame electrospray pyrolysis"*, European Aerosol Conference Salzburg (T09A059), 2007.
- [13] Y.C. Kang; S.B. Park; I.W. Lenggoro; K. Okuyama, *"Gd₂O₃:Eu phosphor particles with sphericity, submicron size and non-aggregation characteristics"*, Journal of Physics and Chemistry of Solids (60, 379-384), 1999.
- [14] <http://www.uam.es/docencia/elementos/spV21/sinmarcos/elementos/gd.html>
- [15] A. Briz; M. de la Fuente; L. Bautista; L. Aubouy; A. Paz; O. García; M. Dela Varga; M. Tzvetkova; J. Parra, *"Europio: Naturaleza, luminiscencia y aplicaciones"*, Real Sociedad Española de Química, 2006.
- [16] E.T. Golburt; B. Kulkarni; R.N. Bhargava; J. Taylor; M. Libera, *"Size depend efficiency in Tb doped Y₂O₃ nanocrystalline phosphor"*, Journal of Luminiscence, (**72-74**, 190-192), 1997.
- [17] <http://www.aprendizaje.com.mx/Curso/Proceso2/Temario2>
- [18] Office of Air Quality Planning and Standards; U.S. Environment Protection Agency, *"EPA air pollution Control Cost Manual"*, (EPA 452/B-02-002), 2002.
- [19] M.E. Rabanal; J.M. Torralba; L. Mancic; O. Milosevic, *"Síntesis y evaluación de las propiedades de nanopartículas de Gd₂O₃ dopadas con centros luminiscentes de Eu mediante Spray Pyrolysis"*, Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio (**45**), 2006.
- [20] R.J. Lang, *"Ultrasonic atomization of liquids"*, Journal of Acoustic Society of America, 1962.
- [21] F.W. Sears, G.L. Salinger, *"Termodinámica, teoría cinética y termodinámica estadística"*, Editorial Reverté, 1980.



[22] http://www.sagan-gea.org/hojared_AGUA/paginas/5agua.html

[23] http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S205_MedicionTension.pdf

[24] <http://www.ehu.es/imacris/PIE06/web/AT.htm>



7 ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Financiación anual de las investigaciones sobre nanotecnología del Gobierno de Estados Unidos	14
Figura 2. Columna disolución precursora.....	22
Figura 3. Atomizador	23
Figura 4. Reactor tubular.....	23
Figura 5. Procesos de agregación de nanopartículas	28
Figura 6. Esquema del proceso del método de spray pyrolysis	29
Figura 7. Evolución de los estados durante el método de spray pyrolysis	32
Figura 8. Efecto de las reacciones dentro de una gota sobre el mecanismo de formación de la estructura de una partícula en el estado de secado	32
Figura 9. Esquema del mecanismo de formación y crecimiento de nanopartículas	34
Figura 10. Coordenadas cromáticas de emisión de Eu^{2+} y Eu^{3+}	36
Figura 11. Diagrama de fases de estabilidad de las diferentes estructuras de las tierras raras según la temperatura y el número atómico	38
Figura 12. Estructuras cristalinas polimorfas de los óxidos de tierras raras.....	39
Figura 13. Precipitador de placa-alambre	43
Figura 14. Precipitador de placas planas.....	43
Figura 15. Precipitador tubular	44
Figura 16. Ciclo del tratamiento térmico al que se han sometido las muestras “as-prepared” $nn_{0,25}$ y nn_0	53
Figura 17. Cohesión entre partículas y la tensión superficial	55
Figura 18. Comparación entre el tamaño de la partícula precipitada en función del tamaño de la partícula antes de la sinterización	57
Figura 19. Ciclo térmico utilizado en el análisis termogravimétrico de los materiales de partida.	58



Figura 20. Representación esquemática del proceso de difracción	61
Figura 21. Difractómetro de rayos X	62
Figura 22. Microscópio electrónico de barrido	64
Figura 23. Setsys evolution 16/18	65
Figura 24. Difractogramas de $Gd(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ y de $Eu(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O$	68
Figura 26. Termograma de $Eu(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O$ en atmósfera de aire	69
Figura 27. Termograma de $Gd(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ en atmósfera de aire	70
Figura 28. Difractogramas del residuo de TG del reactivo inicial de $Eu(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O$	71
Figura 29. Difractogramas del residuo de TG del reactivo inicial de $Gd(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$	72
Figura 30. Difractograma de las muestras nn0,25 y nn0 “as-prepared”	74
Figura 31. Comparativa de los patrones de difracción de rayos X de la muestra nn0,25 “as-prepared” y las muestras tratadas térmicamente.	76
Figura 32. Comparativa de los patrones de difracción de rayos X de la muestra nn0 “as-prepared” y las muestras tratadas térmicamente	77
Figura 33. Difractograma de las muestras nn0.25 1000°C y nn0.25 “as-prepared”	78
Figura 34. Termograma de $Gd_{1,95}Eu_{0,05}O_3$ en atmósfera de nitrógeno	81
Figura 35. Termograma de Gd_2O_3 en atmósfera de nitrógeno	81
Figura 36. Variación del tamaño de dominio cristalino (Å) en las muestras nn0,25 determinado mediante la fórmula de Scherrer considerando los tres planos de difracción más intensos	82
Figura 37. Variación del tamaño de dominio cristalino (Å) en las muestras nn0 determinado mediante la fórmula de Scherrer considerando los tres planos de difracción más intensos	83
Figura 38. Microscopía de las partículas nanoestructuradas de $Gd_{1,95}Eu_{0,05}O_3$ (nn0,25) “as-prepared”	84
Figura 39. Microscopía de las partículas nanoestructuradas de Gd_2O_3 (nn0) “as-prepared”	85
Figura 40. Microscopía de las partículas nanoestructuradas de $Gd_2Eu_{1,95}O_3$ (nn0,25) a 900 °C.	86
Figura 41. Microscopía de las partículas nanoestructuradas de Gd_2O_3 (nn0) a 900 °C	87



Figura 42. Microscopía de las partículas nanoestructuradas de $Gd_2Eu_{1,95}O_3$ (nn0,25) a 1000 °C	88
Figura 43. Microscopía de las partículas nanoestructuradas de Gd_2O_3 (nn0) a 1000 °C	89
Figura 44. Microscopía de las partículas nanoestructuradas de $Gd_2Eu_{1,95}O_3$ (nn0,25) a 1200 °C	90
Figura 45. Microscopía de las partículas nanoestructuradas de Gd_2O_3 (nn0) a 1200 °C	91
Figura 46. Espectro EDS de nn0.25- "as-prepared"	92
Figura 47. Rango de tamaños de las partículas "as-prepared" y los tratamientos térmicos de las muestras nn0.....	94
Figura 48. Rango de tamaños de las partículas "as-prepared" y los tratamientos térmicos de las muestras nn0,25.....	94



8 INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Comparación de los distintos métodos de síntesis de nanopartículas	20
Tabla 2. Comparación de las características de los distintos tipos de atomizador	26
Tabla 3. Factores que influyen en el tamaño de la partícula y en el tamaño de la gota en el proceso de spray pyrolysis	30
Tabla 4. Tamaños de partículas atrapados por diferentes equipos	41
Tabla 5. Condiciones experimentales utilizadas en la síntesis	52
Tabla 6. Comparativa de la pérdida de masa entre el valor teórico y el experimental	70
Tabla 7. Medidas experimentales de la disolución precursora	73
Tabla 8. Cálculo del tamaño de partícula teórico	73
Tabla 9. Índices de Miller característicos de patrones de difracción de Rayos X de las muestras nn0,25 “as-prepared” y nn0 “as-prepared”	75
Tabla 10. Índices de Miller característicos de patrones de difracción de Rayos X de las muestras nn0,25 “as-prepared” y nn0 “as-prepared”	75
Tabla 11. Índices de Miller característicos de patrones de difracción de Rayos X de las muestras nn0,25 de la fase cúbica con simetría Ia-3	79
Tabla 12. Índices de Miller característicos de patrones de difracción de Rayos X de las muestras nn0 de la fase cúbica con simetría Ia-3.	79
Tabla 13. Comparativa del análisis semicuantitativo de nn0.25 y nn0 “as-prepared” mediante MEB-EDAX	93

